This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QD
181
C5A3
UC-NRLF
$B 35 191

THEORIE

DER

HYPOCHLORITE.

EINE

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE STUDIE

VON

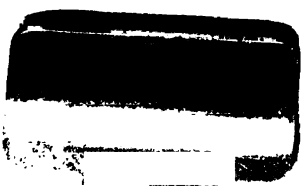
DR. EMIL ABEL,
CHEMIKER DER SIEMENS & HALSKE-A.-G., WIEN.

YC 21748

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1904.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



THEORIE

DER

HYPOCHLORITE.

EINE

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE STUDIE

VON

DR. EMIL ABEL,
CHEMIKER DER SIEMENS & HALSKE-A.-G., WIEN.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1904.

QD181
C5A3

Verlags-Nr. 1048.

K. u. k. Hofbuchdrucker Fr. Winiker & Schickardt, Brünn.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Der ungemeine Aufschwung, den die Chemie durch den bewundernswerten Ausbau nach ihrer physikalischen Seite genommen, hat ihr nicht nur neue Probleme allgemeiner Bedeutung gestellt, sondern ihr auch den Weg zu deren Lösung gewiesen. Auf sicherster theoretischer und experimenteller Grundlage errichtet, ist die physikalische Chemie in ihrer Entwicklung bis zu einem gewissen Abschlusse gereift, so daß es an der Zeit sein mag, auf ausgewählte Kapitel der reinen und angewandten Chemie in zusammenfassender Darstellung jene Lehren zu übertragen, zu denen die Theorie mit notwendiger Konsequenz geführt hat. Vorliegende Monographie soll einen Versuch in angegebener Richtung darstellen; sie soll an der Hand eines speziellen Beispieles zeigen, wie fruchtbar sich jene Gedankenwelt erweist, die uns die physikalisch-chemische und elektrochemische Forschung der neueren Zeit erschlossen hat.

Daß ich — in der Absicht an einem Beispiele darzutun, wie tief theoretische Erwägungen in das Wesen chemischer Vorgänge einzudringen vermögen, und wie wichtig die Aufschlüsse sind, die wir dem nun schon weit ausgedehnten Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie verdanken — aus der großen Zahl der sich bietenden Einzelfälle gerade das Hypochlorit herausgreife, mag zunächst wohl einigermaßen willkürlich erscheinen, doch dünkt mich die Wahl keine ungerechtfertigte. Es leitet mich hiebei vor allem die Erwägung, daß das Hypochlorit, welches in letzter Zeit von verschiedenen Seiten eine ausführliche und gründliche Durcharbeitung erfahren hat, sich eben deshalb vorzüglich als Illustrationsobjekt eignet, wenn es sich darum handelt, allgemein gültige theoretische Beziehungen an einem Spezialfalle zahlenmäßig zu belegen; da andererseits die Möglichkeit vorliegt, trotz der Arbeiten, die sich an diesen Gegenstand knüpfen, denselben von einem allgemeineren und weiteren Standpunkt aus zu behandeln, als dies bisher geschehen, und Lücken teils auszufüllen, teils aufzudecken, die die Forschung trotz der Gründlichkeit, mit der sie an das

Hypochlorit herangetreten ist, noch offen gelassen, Lücken, von denen manche den Blick auf, wie mir scheint, wichtige und noch wenig bearbeitete Gebiete eröffnen, so dürfte auch nach dieser Richtung die Absicht, eine zusammenfassende und einheitliche Theorie des Hypochlorits zu geben, Interesse beanspruchen. Hiezu kommt noch der sehr wesentliche Umstand, daß Hypochlorite zu der nicht eben großen Klasse von Körpern gehören, die sich in gleich einfacher Weise auf rein chemischem und elektrochemischem Wege darstellen lassen und in der Tat auch dargestellt werden, wie denn bekanntlich die Erzeugung von Hypochloritlösungen als Bleichlaugen mittels des elektrischen Stromes zu einem umfangreichen und an Bedeutung stetig wachsenden Zweige der elektrochemischen Technik geworden ist. Die Theorie des Hypochlorits gibt uns also gleichzeitig die Theorie der Bleichlaugen, und indem sich im folgenden unter anderem wird zeigen lassen, daß uns die Theorie in die Lage versetzt, die vorteilhaftesten Bedingungen für deren Darstellung zu formulieren und ihre „Bleichkraft“ exakt zu bestimmen und zahlenmäßig auszudrücken, so bleiben — was stets wertvoll ist — unsere theoretischen Betrachtungen nicht ohne unmittelbare praktische Bedeutung.

Haben wir also im Vorhergehenden kurz die Absicht skizziert, welche die vorliegende Abhandlung verfolgt, so ergibt sich hieraus gleichzeitig die Notwendigkeit, auf eine historische Übersicht, die Theorie der Hypochloritbildung betreffend, zu verzichten, die uns — so instruktiv sie auch wäre — allzu abseits führen würde von dem eingangs erörterten Zweck unserer Aufgabe, die Theorie also darzustellen, nicht wie sie geworden ist, sondern wie sie sich heute uns darbietet. Tun wir dies, so entfällt gleichzeitig auch die Möglichkeit eines vollständigen Literaturnachweises, indem naturgemäß nur die neueren und neuesten Arbeiten zu berücksichtigen sein werden. Da uns ferner, wie bereits erwähnt, Hypochlorit nur ein Beispiel sein soll für die Fruchtbarkeit der Hypothesen, Gesetze und Anschauungen, die in ihrer Gesamtheit das Gebiet der sogenannten „physikalischen Chemie“ bilden, so wird andererseits ein fallweises Herausgreifen allgemein theoretischer Beziehungen, um deren Anwendbarkeit auf den vorliegenden Fall zu beweisen, geradezu mit Zweck unserer Aufgabe sein.

Hypochlorite sind unterhalogenigsaure Salze von der empirischen Zusammensetzung $MClO$, wo M als Symbol für ein einwertiges Metall gilt. Da die Wirkungsweise eines Körpers ganz allgemein eine Funktion der Versuchsbedingungen ist, unter denen er sich befindet, und die klarsten, durchsichtigsten und wohl auch zugänglichsten Bedingungen dann vorliegen, wenn wir eine homogene, also — was ja am nächstliegenden ist — eine wässerige Phase vor uns haben, so werden im folgenden nur gelöste Hypochlorite in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen werden. Der Fall eventuell existenzfähiger fester Hypochlorite erledigt sich hiemit von selbst, sofern nur die betreffende Sättigungskonzentration bekannt ist; denn gesättigte Lösungen sind mit ihrem Bodenkörper energetisch identisch. Wohl aber wird durch diese Bemerkung der Chlorkalk ausgeschieden, jenes phasentheoretisch kaum noch untersuchtes festes Reaktionsprodukt, welches entsteht, wenn Chlorgas auf gelöschten Kalk einwirken gelassen wird.

Da nun unter den in wässriger Phase auftretenden Hypochloriten das Natriumhypochlorit das technisch weitaus wichtigste ist, so mag dieses im folgenden als Repräsentant gelten für die ganze Klasse unterchlorigsaurer Salze. Durch diese letztere Annahme erfahren unsere Betrachtungen keine irgend wesentliche Einschränkung, da nach der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation die Theorie der Hypochlorite zusammenfällt mit der Theorie des Hypochloritions. Die Beziehung zwischen der Konzentration des letzteren und der des analytisch allein bestimmbaren Gesamtsalzes ergibt sich unmittelbar aus der Dissoziationsgleichung

$$MClO \rightleftarrows \overset{+}{M} + \overset{-}{ClO}$$

zu

$$[\overset{-}{ClO}] = K_1 \frac{[MClO]}{[\overset{+}{M}]},$$

wenn K_1 die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion und, wie auch stets im folgenden, die in eckigen Klammern eingeschlossenen Symbole die betreffende Konzentration, also die Anzahl g-Mole pro Liter, bedeuten. Für verdünnte Lösungen und bei Ausschluß gleichioniger Salze (oder wenn letztere ebenfalls nur in geringer Konzentration vorhanden sind) kann Natrium- oder Kaliumhypochlorit

als binäres Salz in erster Annäherung als vollständig dissoziiert angesehen werden, so daß dann die Konzentration des $\bar{Cl}O$-Ions der des Gesamthypochlorits gleichgesetzt werden kann. Jedenfalls reduziert die elektrolytische Dissoziationstheorie das Problem der Darstellungs- und Wirkungsweise des Hypochlorits auf das der Darstellungs- und Wirkungsweise des Hyperchlorit i o n s, mit dem allein wir uns also zu befassen haben.

Das $\bar{Cl}O$-Ion, das aus Chlor und Sauerstoff besteht oder — einwandsfreier ausgedrückt — aus Chlor und Sauerstoff darstellbar, respektive in Chlor und Sauerstoff überführbar ist, nach der schematischen Gleichung

$$\left.\begin{aligned} Cl + O + \ominus &= \bar{Cl}O, \\ {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2O_2 + \ominus &= \bar{Cl}O, \end{aligned}\right\} \text{1.}$$

bezw.

gehört zu jener großen Gruppe von komplexen Anionen, die, aus Sauerstoff und einem zweiten Elemente zusammengesetzt, in ihrer Vereinigung mit Metallionen mit zu den wesentlichsten und verbreitetsten Salzbildnern gehören, wie der einfache Hinweis auf die große Zahl der hier in Betracht kommenden Anionen beweist, von denen zum Beispiel genannt seien, außer $\bar{Cl}O$, etwa $\bar{Cl}O_3$, $\bar{Cl}O_4$, $\bar{S}\bar{O}_3$, $\bar{S}\bar{O}_4$, $\bar{P}\bar{O}_4$, $\bar{C}\bar{O}_3$, $\bar{N}O_3$ u. s. w. So verschieden diese komplexen Aggregate in ihrer Zusammensetzung und chemischen Beschaffenheit auch sind, gemeinsam ist ihnen, daß der spezielle Charakter ihrer Komponenten in ihnen fast vollkommen verloren gegangen ist, indem weder der eine, noch der andere ihrer Bestandteile den für ihn, sei es als Ion, sei es als elektrisch neutralen Körper, typische Reaktion zeigt,[1]) so daß sie gewissermaßen als „anorganische Alkyle“ die Rolle selbständiger Elemente übernommen haben, und man mit ihnen auch so zu operieren gewohnt ist, wie mit einheitlichen

[1]) So gibt z. B. das $\bar{S}\bar{O}_4$-Ion weder eine $\bar{S}$-, noch eine S_2-, noch eine $\bar{O}$-, noch eine O_2-Reaktion. Auch die $\bar{Cl}O$-, $\bar{Cl}O_3$- und $\bar{Cl}O_4$-Ionen reagieren nicht nach Art des $\bar{Cl}$-Ions (Fällung des $\bar{Cl}$ durch $\overset{+}{Ag}$ als $AgCl$), scheinen hingegen, und zwar speziell das Hypochlorition, die Gegenwart ihrer Komponente „Chlor“ durch die Merkmale gewisser Chlorgas-Reaktionen hervortreten zu lassen. Im Grunde genommen, ist dies jedoch durchaus nicht der Fall: ihre dem Chlor ähnliche Wirkungsweise hat, wie gezeigt werden wird, mit ihrem „Chlor“-Gehalt nichts zu tun, ist vielmehr gerade das Reagens auf ihre zweite Komponente, den Sauerstoff.

Körpern. Es ist mit ein Verdienst der von Abegg und Bodländer[1]) aufgestellten Systematik der anorganischen Verbindungen auf Grund des Prinzipes der Elektroaffinität, daß ihre Definition für komplexe Ionen, als Molekularverbindungen zwischen einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion") mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil"), auch die genannten hochkomplexen Anionen der Sauerstoffsäuren umfaßt. Auch in unserem speziellen Falle ist diese Zweiteilung mit Erfolg durchführbar: in $\overline{ClO}$ ist O der Neutralteil und $\overline{Cl}$ das Einzelion, das dem ganzen Komplex seine Wertigkeit gibt, wie dies nach Abegg und Bodländer in allen Fällen eintritt — $\overline{SO_4}$ ist zweiwertig, $\overline{PO_4}$ dreiwertig u. s. w., wenn nicht zur Verhütung einer übermäßigen Anhäufung von freier Energie eine Anhydrisierung unter Bildung einer Metasäure bei gleichzeitiger scheinbarer Wertigkeitsänderung eintritt, wie dies beispielsweise bei

$HNO_3 = \overset{+}{H} / H_2 > \overline{N}.O_4 - H_2O$ der Fall ist. —

Zu einer exakten Formulierung der Beziehungen zwischen Gesamtion, Einzelion und Neutralteil gelangt man auf jenem Wege, der sich für die Behandlung derartiger Fragen stets als der fruchtbarste erwiesen hat, auf dem Wege der Thermodynamik. Der thermodynamischen Behandlungsweise ist aber unter allen genannten, energetisch noch so gut wie unerforschten komplexen Anionen gerade das Hypochloritionen — auf Grund der vorhandenen experimentellen Ergebnisse — am ehesten zugänglich, so daß ihm in dieser Beziehung eine symptomatische Bedeutung zugesprochen werden kann. Wir wollen daher auch bei unseren Ausführungen soweit als möglich an der Hand der Thermodynamik vorgehen.

Da diese ihrem inneren Wesen nach über den Mechanismus der betreffenden Vorgänge nichts auszusagen, sondern ihn nur energetisch zu deuten vermag, so kann sie auch keinen Anhaltspunkt geben über die spezielle Art der Reaktion, die zur Bildung derartiger komplexer sauerstoffhaltiger Anionen führt. Ist z. B. $\overset{n}{\overset{+}{A}}O_m$ ein solches Ion, in welchem A die eine, O die andere Komponente (in der Atomzahl m) und n die Anzahl positiver Ladungen bedeutet, wobei n sowohl positiv als negativ sein kann, je nach-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20** (1899), 453.

dem wir es mit einem Kation oder mit einem Anion zu tun haben, so sind sämtliche Bildungsgleichungen aus A und O, respektive AO-Verbindungen und O von der allgemeinen Form

$$A^{\nu_1+} + \underset{m}{\lessgtr} O^{\nu_2+} = AO_m^{n+}, \qquad \text{resp.}$$

$$AO_\mu^{\rho_1+} + \underset{m-\mu}{\lessgtr} O^{\rho_2+} = AO_m^{n+}$$

formal richtig und gleichberechtigt, sofern nur die Bedingung erfüllt ist

$$\nu_1 + \underset{m}{\lessgtr} \nu_2 = n, \qquad \text{resp.}$$

$$\rho_1 + \underset{m-\mu}{\lessgtr} \rho_2 = n$$

worin ν_1, ν_2, resp. ρ_1, ρ_2 positiv, negativ oder auch — bei elektrisch neutralen Körpern — Null sein können und das $\lessgtr$-Zeichen in leicht verständlicher Art anzeigt, daß nicht alle O gleichwertig in die Reaktion zu treten brauchen. Wir sehen, daß die Wahl unter diesen Gleichungen zusammenfällt mit der Entscheidung der Frage nach der Wertigkeit, die wir den einzelnen Elementen zuschreiben zu müssen glauben, und daß jeder eindeutigen Annahme in dieser Richtung eine gewisse Willkür anhaftet, da ja, rein theoretisch betrachtet, alle diese möglichen Vorgänge auch wirklich nebeneinander verlaufen, einer allerdings im allgemeinen quantitativ vorherrschend ist. Zweckmäßigerweise wird man nun aber die Entscheidung unter allen denkbaren Fällen so treffen, daß womöglich nur solche Wertigkeiten in Betracht kommen, die in analytisch quantitativ bestimmbarer oder wenigstens qualitativ nachweisbarer Menge auftreten, so daß das Gleichgewicht zwischen dem komplexen Anion und seinen Komponenten analytisch zugänglich wird. Und da die Ermittlung des Gleichgewichtes zwischen den betreffenden Molekülgattungen (Ionen) uns über deren wechselseitige energetische Beziehungen zu orientieren vermag, so würde in dem angedeuteten Wege ein sehr wichtiges Hilfsmittel liegen, zur tieferen Erforschung dieser komplexen Ionen. Leider ist aber dieser Weg bis heute fast ausnahmslos ungangbar, weil wir es hier meistenteils mit Reaktionen zu tun haben, deren Bestandteile, soweit man überhaupt zu einem befriedigenden Bildungsschema

gelangen konnte, nicht sämtlich in faßbarem Betrage vorliegen; wenigstens ist mir kein Beispiel bekannt, daß eines der Anionen dieser Sauerstoffsäuren mit allen seinen Einzelkomponenten oder Teilkomplexen solcher Konzentration im Gleichgewicht stände, daß dessen Bestimmung direkt ermöglicht würde. Auch beim Hypochlorit ist dies nicht der Fall, wohl aber ist hier das Bildungsgleichgewicht auf indirektem Wege eruierbar; wie weiter unten ausgeführt werden wird.

Auch hinsichtlich der Aufstellung des Bildungs s c h e m a s liegen die Verhältnisse beim Hypochloration relativ einfach, denn halten wir an den üblichen Wertigkeiten fest, so kann die Zuteilung der negativen Ladung (des negativen Elektrons) in Gleichung 1 nur eindeutig erfolgen, nämlich in der Art

$$\left.\begin{array}{ll} \bar{Cl} + O = C\bar{l}O & \text{a)} \\ \text{bezw.} \quad \bar{Cl} + {}^1/_2O_2 = C\bar{l}O, & \text{b)} \end{array}\right\} \; 2.$$

welche Beziehung als die für die Hypochlorittheorie grundlegende Hauptgleichung angesehen werden kann. Von welchem Standpunkte man auch die Bildung und Wirkungsweise des Hypochlorits betrachtet, ob man letzteres nun auf rein chemischem oder auf rein elektrochemischem Wege dargestellt denkt, die Gleichung 2b) gibt unter allen Bedingungen die für die Erzeugung von $C\bar{l}O$ maßgebende Hauptreaktion, losgelöst von allen Neben- und Begleitvorgängen, und gibt gleichzeitig die unmittelbaren Ausgangsprodukte für dessen Erzeugung an, nämlich Chlorion ($\bar{Cl}$), ein aus *Na Cl* bei dessen Auflösung in Wasser nach der Dissoziationsgleichung

$$NaCl \gtrless \overset{+}{Na} + \bar{Cl}$$

entstehendes, sehr leicht zugängliches Rohmaterial, und Sauerstoffgas.

Steht also die zumindest ideelle Bildungsmöglichkeit von $C\bar{l}O$ aus Chlorion und Sauerstoff in gutem Einklange mit den sonst gebräuchlichen Wertigkeiten der betreffenden Elemente, so hat es doch an Stimmen nicht gefehlt, welche eine von 2) verschiedene, also auf anderen Wertigkeiten des Chlorions fußende Dissoziationsgleichung für das $C\bar{l}O$-Ion vorgeschlagen haben. Es war wohl zu-

erst W. A. Noyes und A. C. Lyon,[1]) welche gelegentlich einer Untersuchung über die Reaktion zwischen Ammoniak und Chlor die Vermutung aussprachen, daß bei allen Reaktionen, welche mit einer Zerlegung von Molekülen verbunden sind, dieser Zerlegung zunächst eine Ionisation ihrer Bestandteile vorausgehe, daß also elementare Moleküle die Fähigkeit besitzen dürften, in positive und negative Ionen zu dissoziieren, etwa

$$Cl_2 \rightleftarrows \overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl},$$

womit also die Hypothese von der Existenzfähigkeit positiver Chlorionen ausgesprochen war. I. Stieglitz[2]) hat kurz hierauf denselben Gedanken in präziser Form aufgegriffen und glaubt aus dem von Jakowkin[3]) untersuchten Gleichgewicht

$$HOCl + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2,$$

auf welches wir weiter unten noch ausführlich zurückkommen werden, „mit Notwendigkeit" den Schluß ziehen zu müssen, daß, da es sich hier um reine Ionenreaktionen handelt, auch unterchlorige Säure, wenn auch nur zu einem minimalen Bruchteil, dissoziiert sein müsse in

$$HOCl \rightleftarrows \overset{-}{OH} + \overset{+}{Cl}.$$

Und da zweifellos gleichzeitig die Dissoziationen

$$HOCl \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{ClO}$$

und

$$\overset{-}{OH} \rightleftarrows \overset{-}{\overset{-}{O}} + \overset{+}{H}$$

bis zu einem gewissen, im ersten Falle sogar zahlenmäßig bestimmbaren Betrage verlaufen, so ergibt die Stieglitzsche Auffassung, für unseren Fall:

$$\overset{+}{Cl} + \overset{-}{\overset{-}{O}} \rightleftarrows \overset{-}{ClO}.$$

Erwähnt sei, daß auch Walden[4]) auf Grund eines sehr ausgedehnten Versuchsmateriales über „abnorme Elektrolyte" zu der Annahme positiver Chlorionen geführt wird, und daß für unterjodige Säure Foerster und Gyr[5]) — allerdings nur mit allem

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23** (1901), 460.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23** (1901), 797.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem **29** (1899), 613.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43** (1903), 432.
[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9** (1903), 3.

Vorbehalt — eine der Stieglitzschen ganz ähnliche Hypothese aufstellen. Wenn wir nun aber auch in der noch wenig erforschten Stufenleiter der Wertigkeiten weder eine obere noch eine untere Grenze anzunehmen gezwungen sind, so daß die Möglichkeit eines Sprunges der Valenz selbst von negativ zu positiv (Übergang von Anion zu Kation) durchaus diskutabel ist, so liegt doch, soweit ich sehe, speziell für Hypochlorit die Nötigung zu einer solchen Annahme bis heute in keiner Weise vor, und auch Stieglitz hat, wie mir scheint, zu dieser Hypothese keinen irgendwie zwingenden Grund erbracht.[1]) Entscheiden läßt sich die Frage überhaupt nur auf experimentellem Wege, und zwar z. B. durch elektrolytische Überführungsversuche, bei denen, wenn das Chlorion tatsächlich als Kation aufzutreten vermag, es unter Umständen an die Kathode wandern müßte. Übrigens ist — was seiner allgemeinen Bedeutung halber hervorgehoben sei — die Zahl der wirklich vorhandenen oder denkbaren Wertigkeiten für die thermodynamische Behandlungsweise selbstverständlich irrelevant, denn da in dem Idealfalle, den die Thermodynamik voraussetzt, alle möglichen Molekül-(Ionen-)arten sich ins Gleichgewicht gesetzt haben, so sind sie alle untereinander thermodynamisch gleichwertig, und es steht in unserem Belieben und ist ausschließlich eine Frage der Zweckmäßigkeit, welche Molekülgattung wir herausgreifen wollen, um mit derselben weiterhin zu operieren.

Erscheint also auf diese Weise die Annahme der Reaktion 2) als die der Hypochloritbildung zugrunde liegende prinzipielle Hauptgleichung gerechtfertigt, so ist durch sie gleichzeitig die Haupteigenschaft des Hypochlorits, ein Oxydationsmittel zu sein, veranschaulicht.

Nach der wohl zuerst von Nernst vertretenen Anschauung sind Oxydationsmittel in chemischer Hinsicht dadurch charakterisiert, daß sie Sauerstoff, Reduktionsmittel, daß sie Wasserstoff abzuspalten vermögen. Die oxydierende Kraft wächst mit dem Drucke, mit welchem sich diese Sauerstoffentwicklung in maximo vollziehen kann, so daß dieser, z. B. in Atmosphären angegeben, ein Maß für die Oxydationskraft des betreffenden Oxydationsmittels ist. Zu

[1]) Vergl. auch A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. **41** (1902), 378.

bemerken ist hiebei, daß die Fähigkeit zu oxydieren nicht etwa ausschließlich an den Gehalt von Sauerstoff gebunden ist, sondern daß nur die Möglichkeit wesentlich ist, durch irgendwelche Zwischenreaktionen Sauerstoff abspalten zu können, daß aber umgekehrt alle sauerstoffhaltigen Körper strenggenommen als Oxydationsmittel gelten müssen, weil bei diesen die Ausbildung eines gewissen Sauerstoff-Partialdruckes stets vorausgesetzt werden muß.

Da wir gemäß der Entstehung des Wassers aus Knallgas neben seiner elektrolytischen Dissoziation unbedingt auch eine Spaltung nach der Gleichung $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$
anzunehmen haben, aus der nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung $[H_2]^2 \cdot [O_2] = \text{Konst.} = K_2$
folgt, wenn die eingeklammerten Symbole die im Gleichgewicht mit Wasser befindlichen Wasserstoff- und Sauerstoffdrucke in Atmosphären bedeuten, so können wir, was für eine einheitliche Behandlung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge zweckmäßig erscheint, alle Reduktionsmittel auch als Oxydationsmittel auffassen mit dem durch Einsetzen seines H_2-Druckes in die Gleichung

$$[O_2] = \frac{K_2}{[H_2]^2}$$

ermittelten Sauerstoffdrucke. Die Konstante K_2 läßt sich aus dem elektrochemischen Verhalten der Knallgaskette berechnen, deren elektromotorische Kraft auch aufgefaßt werden kann als die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn H_2 und O_2 von Atmosphärendruck auf die in Wasser und im Gleichgewicht mit demselben befindliche Wasserstoff- und Sauerstoff-Konzentration hinabsinkt. Nehmen wir die elektromotorische Kraft der Knallgaskette bei 25° zu 1·1 Volt[1])

[1]) Wahrscheinlich liegt nach den Untersuchungen Boses (Zeitschr. f. physik. Chemie 38, (1901) 1) die elektromotorische Kraft der Knallgaskette um einige Hundertel Volt höher als hier angegeben. Bei der großen Trägheit, mit der sich Platinelektroden mit Gas sättigen, ist der für das tatsächlich vorhandene Gleichgewicht allein charakteristische Grenzwert der Polarisation nur schwer zu erreichen. Bose hat als wahrscheinlichsten Wert für diejenige elektromotorische Kraft, welche bei 25° der Bildung von Wasser aus Gasen von 760 *mm* entspricht,

$$E\,{}^{760}_{25^0} = 1{\cdot}1392 \pm 0{\cdot}0150 \text{ Volt}$$

gefunden. Im folgenden soll der abgerundete und für unsere Zwecke hinlänglich genaue Wert von 1·1 Volt beibehalten werden.

an, so erhalten wir als Ausdruck für diese Arbeit die Beziehung

$$1 \cdot 1 = \frac{RT}{2} ln \frac{1}{[H_2]} + \frac{RT}{4} ln \frac{1}{[O_2]},$$

wo R die Gaskonstante, im elektrochemischen Maßsystem gleich $0 \cdot 861 . 10^{-4}$ und T die absolute Temperatur ist. In Briggschen Logarithmen ausgedrückt:

$$-1 \cdot 1 = \frac{0 \cdot 059}{4} \log ([H_2]^2 [O_2]) \qquad \text{oder}$$

$$[H_2]^2 [O_2] = 10^{-74 \cdot 6} = K_2.^{1})$$

Die Oxydations- und Reduktionsmittel lassen sich also nach steigendem Sauerstoff-, respektive fallendem Wasserstoffdruck in eine gemeinsame Skala einordnen, die eine direkte Vergleichung ihrer Oxydationskraft unmittelbar zuläßt. In dieser Skala gibt es zwei, etwa den Siedetemperaturen analoge singuläre Drucke, zwischen welchen, vom ideal energetischen Standpunkte aus betrachtet, sämtliche Oxydations-, resp. Reduktionsmittel gelegen sein müßten, nämlich die Oxydationsdrucke von einer Atmosphäre und von $10^{-74 \cdot 6}$ Atmosphären, von denen angefangen der Sauerstoff, resp. der Wasserstoff, den auf ihn lastenden Druck von einer Atmosphäre übersteigend, aus der Lösung herauskochen müßte; mit anderen Worten: nur innerhalb dieser Grenzen sind Oxydationsmittel beständig, oberhalb, resp. unterhalb derselben sollten sie spontan unter Sauerstoff-, resp. Wasserstoffentwicklung so weit zerfallen, bis sie auf jene Konzentration gesunken sind, deren Oxydationsdruck den angegebenen Grenzen eben gleich ist.

In Wirklichkeit ist jedoch das Gebiet der möglichen und bekannten Oxydationsmittel viel größer; ähnlich den Siedeverzügen, denen zufolge Flüssigkeiten über ihre Siedetemperatur erhitzt werden können, ohne zu sieden, spielen auch — falls dies Wort gestattet ist — „Druckverzüge" bei chemischen Vorgängen eine außerordentlich wichtige Rolle, nur daß letzteren gegenüber den Siedeverzügen ein unvergleichlich größerer Gültigkeitsbereich zukommt, so daß Oxydationsdrucke noch existent sein können, die den herrschenden Atmosphärendruck über alle Maßen übersteigen.

---

[1]) Selbstverständlich gilt diese Beziehung zwischen Oxydation und Reduktion nur für wässerige Phasen.

Zur Entscheidung, ob auch Hypochlorit in diese Kategorie von Oxydationsmitteln gehört, betrachten wir, hinsichtlich seiner Fähigkeit Sauerstoff abzuspalten, die diesen Vorgang veranschaulichende Dissoziationsgleichung

$$2\bar{C}l\bar{O} \rightleftarrows 2\bar{C}l + O_2, \qquad 2\,c)$$

welche nach dem Massenwirkungsgesetze zu der Bedingung führt,

$$K_3[\bar{C}l\bar{O}]^2 = [\bar{C}l]^2\,[O_2],$$

woraus für den Dissoziationsdruck $[O_2]$ folgt:

$$[O_2] = K_3\,\frac{[\bar{C}l\bar{O}]^2}{[\bar{C}l]^2},$$

worin $[\bar{C}l\bar{O}]$ und $[\bar{C}l]$ die Konzentrationen der entsprechenden Ionen, $[O_2]$ der seiner Konzentration proportionale Druck in Atmosphären bedeutet. Über die Größenordnung des letzteren gibt zur ersten Orientierung die folgende Überlegung einigen Aufschluß.

Wir wissen, daß die Ermittlung des sogenannten „aktiven Chlors", das ist jener Chlormenge, die bei der Behandlung von Hypochloritlaugen mit Salzsäure nach der Gleichung

$$NaClO + 2HCl = H_2O + NaCl + Cl_2$$

entbunden wird, eine außerordentlich exakte Methode zur quantitativen Bestimmung des Hypochlorits liefert, daß also das obiger Reaktionsgleichung entsprechende Gleichgewicht so weit nach rechts verschoben ist, daß der, richtiger als Ionengleichung geschriebene Vorgang

$$\bar{C}l\bar{O} + 2\overset{+}{H} + \bar{C}l = H_2O + Cl_2$$

als ein im analytischen Sinne vollständig verlaufender angesehen werden kann. Um nun einen Anhaltspunkt für die Oxydationsstärke von Hypochloritlösungen mittlerer Konzentration zu gewinnen, nehmen wir an, eine derartige Lösung läge in unserer Skala der Oxydationsmittel gerade an der oberen Grenze der Stabilität, übe also unseren früheren Ausführungen gemäß einen Oxydationsdruck von 1 Atmosphäre aus, und fragen nun nach der *HCl*-Konzentration, die mindestens nötig wäre, um aus ihr mittels der Hypochloritlauge Chlor gewinnen zu können.[1])

[1]) Der speziell in technischen Kreisen gebräuchliche Ausdruck, daß aus Bleichlaugen mit Salzsäure Chlor freigemacht würde, ist zumindest un-

Zerlegen wir obige Reaktion in die beiden Teilgleichungen

$$\bar{Cl}\bar{O} \rightleftarrows \bar{Cl} + {}^1/_2 O_2 \qquad \text{und}$$

$${}^1/_2 O_2 + 2\overset{+}{H} + 2\bar{Cl} \rightleftarrows H_2O + Cl_2$$

und letztere weiterhin in

$$H_2O \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{--}{O} \qquad \text{und}$$

$${}^1/_2 O_2 + 2\bar{Cl} \rightleftarrows \overset{--}{O} + Cl_2,$$

so ist, wie auch unmittelbar ersichtlich, die gestellte Frage keine andere als die nach der *HCl*-Konzentration beim Gleichgewichte zwischen Chlor und Sauerstoff vom Atmosphärendruck, wofern wir die praktisch stets vorhandene $\bar{Cl}$-Ionenkonzentration des *NaCl* gegen die der zugesetzten *HCl* vernachlässigen, wozu uns das Rechnungsresultat berechtigt. Tun wir dies, so ist $[\overset{+}{H}] = [\bar{Cl}]$, und die Bedingung für das Gleichgewicht ergibt sich auf Grund der bekannten Nernstschen Formel und der für Chlor und Sauerstoff bestimmten Zersetzungsspannung aus der Gleichung:

$$1 \cdot 10 + 0 \cdot 059 \log [\overset{+}{H}] = 1 \cdot 353 - 0 \cdot 059 \log [\overset{+}{H}],$$

wenn, wie schon erwähnt, 1·1 Volt das Entladungspotential von Sauerstoffion aus normalsaurer Lösung zu Sauerstoff und 1·353 Volt das Entladungspotential [1]) einer normalen Chlorionenlösung zu Chlorgas von Atmosphärendruck, gemessen gegen die normale Wasserstoffelektrode, bei 25° bedeutet. Hieraus berechnet sich

$$[\overset{+}{H}] = 10^{2 \cdot 15} = 141;$$

d. h. erst aus einer — nicht realisierbaren — Salzsäure, deren Ionenkonzentration etwa 141 —normal wäre, könnte mit Hypochlorit Chlor entwickelt werden, sofern dessen Sauerstoffdruck nur dem

---

exakt und kann leicht zu dem Mißverständnisse Anlaß geben, als ob die oxydierende Wirkung von Hypochlorit mit seinem Gehalt an Chlor zusammenhinge. Dies ist, wie schon eingangs erwähnt, selbstverständlich in keiner Weise der Fall. Chlor, aber nicht Chlorgas, sondern das Chlorion spielt in den Bleichlaugen gleichsam nur die Rolle eines Sauerstoffträgers, und zwar infolge seiner durchaus nicht ihm allein zukommenden Eigenschaft, sauerstoffhaltige komplexe Aggregate zu bilden. Daß Bleichlauge mittels Chlorgases hergestellt oder aus ihr Chlorgas entwickelt werden kann, hat hiemit direkt nichts zu tun.

[1]) E. Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie, 40 (1902), 158.

einer Atmosphäre gleichkäme. Bedenken wir, daß bei 760 *mm* Druck die konzentrierteste Salzsäure vom spez. Gewicht 1·20 an *HCl* nur etwa 13-fach normal ist, während die maximale Ionenlöslichkeit, wie sie einer etwa 20 %-igen Salzsäure zukommt, nur rund 2 beträgt, Hypochlorit aber andererseits erfahrungsgemäß schon mit ganz verdünnter Salzsäure so gut wie quantitativ zersetzbar ist, so ergibt sich, daß dieses einen ungeheuer viel größeren Oxydationsdruck besitzen müsse als den einer Atmosphäre. Noch deutlicher wird dies, wenn man auf Grund vorliegender Rechnung umgekehrt schließt, daß die Konzentration, bei der Hypochlorit zu einem Oxydationsmittel in der Stärke von Atmosphärensauerstoff würde, so über alle Maßen gering ist, daß sie selbst bei Behandlung mit 141 (!) -—normaler Salzsäure kein Chlor entwickeln könnte.

Dies, zusammengehalten mit der außerordentlichen Exaktheit der jodometrischen Methode zur Bestimmung von unterchlorigsaurem Salz (die allerdings, soll sie als einwandfreier Beleg unserer Betrachtungen gelten, in diesem Falle so auszuführen wäre, daß, analog etwa der Chloratbestimmung, Chlor unter Ausschluß von Jodionen gasförmig entwickelt und in Jodkalium geleitet würde), gibt bei fernerer Beachtung, daß der Sauerstoffdruck proportional dem Quadrate der $C\bar{l}O$-Konzentration anwächst, eine qualitative Vorstellung von der außerordentlichen Stärke des Hypochlorits als Oxydationsmittel und weiterhin von der ungeheuren Größe der Gleichgewichtskonstanten

$$K_3 = \frac{[O_2]\,[\bar{Cl}]^2}{[C\bar{l}O]^2},$$

die, wie wir später sehen werden, wohl einer Berechnung, einer direkten analytischen Bestimmung aber naturgemäß unzugänglich ist, und die eine etwa unserer Hauptgleichung 2) entsprechende direkte Bildung des $C\bar{l}O$-Ions aus Chlorion und Sauerstoffgas ausgeschlossen erscheinen läßt.

Rückt also das Hypochlorit in der Skala der Oxydationsmittel weit über den energetisch definierten Grenzpunkt des Atmosphärendrucks hinaus, so wird es dadurch gleichzeitig als instabiles Produkt mit hohem Energieinhalt gekennzeichnet, das nach den allgemeinen Gesetzen des Energieausgleiches auf das Energieniveau

seiner Umgebung hinabzusinken bestrebt ist. Prinzipiell könnte dies auf direktestem Wege nur geschehen, indem es sich mit der es umgebenden Atmosphäre ins Gleichgewicht zu setzen sucht, dadurch, daß die Reaktion

$$2\bar{Cl}O \rightarrow 2\bar{Cl} + O_2$$

in der durch den Pfeil angegebenen Richtung von links nach rechts unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung verläuft. Daß es dies im allgemeinen nicht tut, sondern — Nebenreaktionen ausgenommen — seinen Gesamtgehalt an Oxydationssauerstoff, also an solchen, der aus *HCl* Chlor zu entwickeln vermag, auch innerhalb eines beliebig langen Zeitintervalles beibehält, ist ebensowenig ein Beweis für seine Stabilität, wie dies etwa hinsichtlich des unter gewissen Vorsichtsmaßregeln ermöglichten, unbegrenzten Fortbestehens überhitzter, überkalteter oder übersättigter Lösungen der Fall ist. Die Analogie zwischen letzteren und überdrückten Systemen, mit denen wir es in unserem Falle zu tun haben, scheint übrigens keine bloß äußerliche zu sein. Denn hier wie dort ist der Reaktionsverlauf geknüpft an die Bedingung der Ausbildung einer zweiten Phase, bei überkalteten und übersättigten Gebilden der festen, bei überhitzten und überdrückten der gasförmigen Phase. Bekanntlich ist es die mit dem ersten Entstehen einer neuen Phase verbundene Schwierigkeit, welche die Annäherung an den unter den betreffenden Bedingungen stabilen Zustand nicht nur verlangsamt, sondern geradezu verhindert, so daß wir hier nicht sowohl von einer Reaktionsverzögerung, als vielmehr von einem Stillstande zu sprechen haben. Das Gebiet, innerhalb dessen diese Art von Erscheinungen auftritt, ist von Ostwald als das metastabile Gebiet bezeichnet und dahin definiert worden, daß es in diesem Bereiche erst eines Zusatzes eines wenn auch nur minimalen Bruchteiles der neu zu bildenden Phase bedarf, um die Schwierigkeit des homogenen Systems, heterogen zu werden, zu überwinden. Die Zufügung eines solchen „Keimes" löst die Hemmung augenblicklich aus. Von diesem Gesichtspunkte aus scheint es mir nicht unmöglich, daß hochgedruckte Oxydationsmittel auch eine Art metastabiler Gebilde vorstellen. Ist dem so, so müßten auch die übrigen Kriterien des metastabilen Zustandes zutreffen; das bezügliche Gebiet ist bekanntlich nicht unbegrenzt, sondern geht bei einer bestimmten Überschreitung („metastabile Grenze") in das labile

über, in welchem schon bei der geringsten Veränderung des Systems die neue Lage aufgesucht wird. Für Drucke wäre offenbar das metastabile Gebiet außerordentlich groß, die Bestimmung der metastabilen Grenze würde die Maximalkonzentration angeben, bis zu welcher das betreffende Oxydationsmittel noch scheinbar stabil (= metastabil) ist; Beobachtungen oder Versuche in dieser Richtung sind, soweit mir bekannt, nicht vorhanden, auch könnte ein negatives Resultat wohl kaum als Argument gegen die Annahme der Metastabilität herangezogen werden, da die durch die Sättigung bedingte Konzentrationsgrenze noch sehr wohl innerhalb der metastabilen Zone liegen kann, so daß deren untere Grenze unauffindbar wäre. Wohl aber müßte im Hinblick auf die analogen Auslösungserscheinungen bei Überhitzungen und Überkaltungen die eventuelle Existenz von „Keimen", welche die Metastabilität aufzuheben imstande wären, zu gewärtigen sein. Vielleicht käme — was mit Vorbehalt ausgesprochen sei — Sauerstoffspuren von einem dem Oxydationsdrucke entsprechendem Drucke[1]) diese Keimwirkung zu. Ob etwa auf ähnliche Einflüsse die den Zerfall des Hypochlorits verursachende Wirksamkeit von Superoxyden zurückzuführen ist, auf die ich weiter unten noch zu sprechen komme, vermag ich nicht zu entscheiden.

In seinem Effekte übrigens nicht viel anders liegen die Verhältnisse, wenn die gehemmte Sauerstoffentwicklung wirksamer Oxydationsmittel bloß auf die Langsamkeit des betreffenden Reaktionsverlaufes zurückzuführen ist, so daß diese es ist, welche Gleichgewicht vermuten läßt, trotz der über alle Maßen großen Entfernung von der stabilen Gleichgewichtslage. Daß wir dann derartigen trägen Einstellungen nicht nur die auf ihrem ungewöhnlichen Energieinhalt beruhende Verwendbarkeit, sondern überhaupt die Existenz einer sehr großen Klasse von Körpern, speziell aller kräftigen Oxydations- und Reduktionsmittel, verdanken, liegt auf der Hand. Fragen wir nach den Ursachen dieser Erscheinung, so sei zunächst daran erinnert, daß nach Nernst[2]) die Reaktions-

---

[1]) Einleiten von atmosphärischem Sauerstoff in Hypochloritlösungen erleichtert, soviel mir bekannt, die Sauerstoffentbindung in keiner Weise.

[2]) Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl. pag. 656.

UNIVERSITY

geschwindigkeit auf einen Ausdruck von der Form gebracht werden kann:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}},$$

also auf eine dem Ohmschen Gesetze ganz analoge Gestalt. Da in unserem Falle die chemische Kraft als Funktion des Oxydationsdrucks ganz beträchtlich sein muß, so ist offenbar die Reaktionsträgheit nur durch den überaus großen chemischen Widerstand bedingt, über den wir im allgemeinen nichts auszusagen wissen. Mitverursacht wird dieser Widerstand bei Hypochlorit und ähnlichen Oxydationsmitteln auch dadurch, daß die Gleichgewichtseinstellung nur auf dem Wege einer Reaktion möglich ist, die keine reine Ionenreaktion ist, sicherlich ist ferner die offenbar bei allen Gasen auftretende Schwierigkeit, Bläschenform anzunehmen, einer der Hauptfaktoren, aus denen sich in unserem Falle der chemische Widerstand zusammensetzt, eine Erscheinung, die bekanntlich auch zur Erklärung der für die elektrolytische Gasabscheidung im allgemeinen erforderlichen hohen elektrolytischen Überspannung[1]) herangezogen wird. Dafür spricht schließlich auch der Umstand, daß die Oxydationswirkung, sobald sie, wie dies ja beim Bleichvorgang selbst der Fall ist, ohne Auslösung von gasförmigem Sauerstoff vor sich gehen kann, ungemein beschleunigt wird; ganz einwandfrei ist dieser Schluß allerdings insofern nicht, als hiedurch auch die „chemische Kraft" bedeutend erhöht[2]) und überdies das System heterogen wird.

Durch gewisse Zusätze, die, wenigstens gemäß ihres Bruttoverhaltens, an der Reaktion nicht teilnehmen, durch sogenannte Katalysatoren kann die erwähnte Reaktionshemmung des freiwilligen Zerfalles unter Selbstreduktion behoben, und die Reaktionsgeschwindigkeit auf meßbare Beträge gebracht werden. Unter dem Einflusse derartiger katalytischer Substanzen, speziell unter der

---

[1]) Vergl. speziell in Bezug auf Sauerstoff: Coehn und Osaka, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34 (1903), 86.

[2]) Der Oxydationsdruck des Hypochlorits sinkt ja in diesem Falle nicht auf Atmosphärendruck, sondern auf den minimalen Sauerstoffdruck des betreffenden zu bleichenden Farbstoffes.

Einwirkung von Kobalt- und Nickeloxyd,[1]) die von Hypochlorit offenbar zu Peroxyden oxydiert werden, aber auch bei Gegenwart anderer Schwermetalloxyde, wie Mangan-, Kupfer-, Eisenoxyd oder deren Salze, entwickeln Hypochloritlösungen gasförmigen Sauerstoff, eine Reaktion, die ja bekanntlich nach dem Vorschlage von Fleitmann[2]) zur bequemen Laboratoriumsdarstellung von Sauerstoff Verwendung findet. Über den Mechanismus dieser Einwirkung, die nach Winkler[3]) auf abwechselnder Oxydation und Reduktion des zugesetzten „Katalysators" beruht, und die gelegentlich[4]) auch durch das Schema

$$\bar{Cl}O + Co_2O_3 = \bar{Cl} + 2\,CoO + O_2$$
$$2\,CoO + \bar{Cl}O = Co_2O_3 + \bar{Cl}$$

ausgedrückt wurde, soll hier nichts Näheres ausgesagt werden.

Verlieren nun Hypochloritlösungen im allgemeinen auch nichts an Gesamtsauerstoff, so geht dennoch eine bei gewöhnlicher Temperatur wohl langsame, aber doch sehr gut verfolgbare Veränderung in ihnen vor, welche bei konstantem Sauerstoffgehalt einen Verlust an Sauerstoffdruck, also an Oxydationskraft bewirkt, und welche damit zusammenhängt, daß Sauerstoff mit Chlorion außer zu dem Chlorionmonoxyd $(\bar{Cl}O)$ noch zu einer ganzen Reihe anderer Oxyde, Chlorionpolyoxyde, zusammentreten kann, von der Formel

$\bar{Cl}O_2$ . . . . Chlorition
$\bar{Cl}O_3$ . . . . Chloration
$\bar{Cl}O_4$ . . . . Perchloration,

denen sämtlich infolge ihrer Dissoziation in Chlorion und Sauerstoff

[1]) Es soll der Hinweis nicht unterlassen werden, daß möglicherweise ein Zusammenhang besteht zwischen dem die Sauerstoffentwicklung im besonderen Grade befördernden katalytischen Verhalten von Kobalt- und Nickeloxyd und der von Coehn und Osaka (l. c.) gefundenen Eigentümlichkeit von Kobalt- und Nickelanoden, schon bei 1.36 Volt, respektive 1.35 Volt, bei Nickelschwammelektroden sogar schon bei 1.28 Volt (gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung) eine flotte Wasserelektrolyse, also Sauerstoffentbindung zu ermöglichen, welche Grenze bisher bei keinem anderen Anodenmaterial unterschritten werden konnte.

[2]) Lieb. Ann. 134, (1865), 64.

[3]) Dammer, Anorg. Chem. I. 381.

[4]) Richter, Anorg. Chem. 344.

ein gewisser Oxydationsdruck zukommt; daß auch dieser überall weit über Atmosphärendruck liegt, zeigt eine ähnliche Betrachtung, wie wir sie für das Hypochlorition angestellt haben: auch sie würden erst aus einer $10^{2.15}$ normalen Salzsäure Chlor entwickeln können, wenn dies nicht der Fall wäre.

Über das Verhältnis ihrer Oxydationsdrucke zu dem des $\bar{Cl}O$-Ions gibt die Bestimmung ihres gegenseitigen Gleichgewichtes Aufschluß; da dem für uns weitaus wichtigsten Chloration die Dissoziationsgleichung

$$2\,\bar{Cl}O_3 \rightleftarrows 2\,\bar{Cl} + 3\,O_2$$

zuzuschreiben ist, so folgt für $[O_2]$ nach dem Massenwirkungsgesetze die Beziehung:

$$[O_2] = K_4 \left(\frac{[\bar{Cl}O_3]}{[\bar{Cl}]} \right)^{2/3},$$

wenn K_4 die Dissoziationskonstante des $\bar{Cl}O_3$-Ions bedeutet. Im Gleichgewicht zwischen Chlorat und Hypochlorit muß der Druck beider einander gleich geworden sein, da ersichtlicherweise das System sonst nicht zur Ruhe kommen könnte. Somit ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$K_4 \left(\frac{[\bar{Cl}O_3]}{[\bar{Cl}]} \right)^{2/3} = K_3 \left(\frac{[\bar{Cl}O]}{[\bar{Cl}]} \right)^{2} \qquad \text{oder}$$

$$\frac{[\bar{Cl}O_3]\,[\bar{Cl}]^2}{[\bar{Cl}O]^3} = \left(\frac{K_3}{K_4} \right)^{3/2} = K_5,$$

eine Formel, die wir natürlich auch direkt aus der Umsetzungsgleichung

$$3\,\bar{Cl}O \rightleftarrows \bar{Cl}O_3 + 2\,\bar{Cl}$$

hätten ableiten können. Über die Lage dieses analytisch unzugänglichen Gleichgewichtes können wir uns in erster Annäherung aus dem wohlbekannten Reaktionsverlaufe orientieren, welcher erfolgt, wenn Hypochlorit mit Silbernitrat versetzt wird, und der unter Ausfällung von Chlorsilber zu einer im Vergleich zur Ausgangslösung $^1/_3$ äquivalenten Chloratlösung führt:

$$3\,\overset{+}{Ag} \mid \bar{Cl}O \rightleftarrows \overset{+}{Ag} \mid \bar{Cl}O_3 + 2\,Ag\,Cl \text{ fest},$$

so daß — bei dem vorhandenen Chlorionengehalt — erst eine Chlorat-

lösung mittlerer Konzentration denselben Sauerstoffdruck besitzt, wie bereits eine unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegende Spur Hypochlorit. Da jedoch dieser Fall mit dem der Bleichlaugen insoferne nicht streng vergleichbar ist, als hier infolge der Unlöslichkeit von $AgCl$ die Chlorionenkonzentration auf einen ungemein kleinen Betrag, nämlich auf $\frac{2.10^{-10}}{[\bar{Cl}O_3]}$ [1]) herabgedrückt wird, so mag eine aus dem chemischen Verhalten geschlossene Schätzung Luthers [2]) betreffend die ungefähre Größe des „elektrolytischen Potentials“ [3]) einer Unterchlorigsäure-Chlorat-Elektrode herangezogen werden, das er zu rund 1.37 Volt [4]) angibt, und das im Vereine mit dem bekannten Chlorion-Unterchlorigsäure-Potential (1.49 Volt) [4]) das Hypochlorit-Chloratgleichgewicht berechnen läßt.

Um die genannten auf $HClO$ bezogenen Potentiale auf Hypochloritionen umzurechnen, bedürfen wir der Dissoziationskonstante K_6 der unterchlorigen Säure

$$HClO \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{ClO} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

$$K_6 [HClO] = [\overset{+}{H}] . [\overset{-}{ClO}],$$

die jedoch direkt, etwa durch Bestimmung von Leitfähigkeit oder Gefrierpunktserniedrigung, nicht zu ermitteln ist, da, wie Jakowkin [5]) gezeigt hat, unterchlorige Säure nur äußerst schwach dissoziiert ist. Aus ihrem Verhalten gegenüber kohlensauren Salzen ist jedoch zu schließen, daß sie schwächer ist als die erste Affinität

[1]) Da nämlich das Löslichkeitsprodukt von Chlorsilber

$$[\overset{+}{Ag}] [\overset{-}{Cl}] = 2.10^{-10}$$

(Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24** (1900), 57) und $[\overset{+}{Ag}] = [\overset{-}{ClO_3}]$, so wird

$$[\overset{-}{Cl}] = \frac{2.10^{-10}}{[\overset{-}{ClO_3}]}.$$

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8** (1902), 604.

[3]) Unter „Elektrolytischem Potential“ versteht man bekanntlich das Potential bei normalem Gehalt, resp. bei Atmosphärendruck, sämtlicher reagierender Molekül-(Ionen-)Gattungen.

[4]) Gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode. — Über die Bestimmung obiger Werte, sowie überhaupt über die thermodynamische Grundlage obiger Abteilung muß auf pag. 51 ff. verwiesen werden.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **29** (1899), 632.

der Kohlensäure, deren Dissoziationskonstante von Walker[1]) zu $3.04 \cdot 10^{-7}$ bestimmt wurde; da sie andererseits nach Foerster und Müller[2]) stärker als Schwefelwasserstoff mit der Dissoziationskonstante $0.57 \cdot 10^{-7}$ zu sein scheint, so schreiben letztere ihr eine Dissoziationskonstante von rund 10^{-7} zu, die jedenfalls der Wirklichkeit nahe kommt. Da unter dieser Annahme für $[\overset{+}{H}] = 1$ und $[\overset{-}{ClO}] = 1$

$$[HClO] = 10^{7}$$

wird und der Dissoziationsgrad von Chlorsäure, die eine der stärksten Säuren ist, nicht wesentlich von dem des chlorsauren Salzes verschieden ist, so bestimmt sich das elektrolytische Potential

Hypochlorition → Chloration

$$\overset{-}{ClO} + 2H_2O + 4 \oplus \rightarrow \overset{-}{ClO_3} + 4\overset{+}{H}$$

zu $$1{\cdot}37 - \frac{0{\cdot}059}{4} \log 10^{7} = 1{\cdot}27 \text{ Volt},$$

also bei den unter dem Logarithmus stehenden Konzentrationen das betreffende Elektrodenpotential allgemein zu

$$1{\cdot}27 + \frac{0{\cdot}059}{4} \log \frac{[\overset{-}{ClO_3}]\,[\overset{+}{H}]^4}{[\overset{-}{ClO}]} \text{ Volt},$$

und das elektrolytische Potential

Chlorion → Hypochlorition

$$\overset{-}{Cl} + H_2O + 2 \oplus \rightarrow \overset{-}{ClO} + 2\overset{+}{H}$$

zu $$1{\cdot}49 + \frac{0{\cdot}059}{2} \log 10^{7} = 1{\cdot}70 \text{ Volt},$$

demnach das bezügliche Elektrodenpotential zu

$$1{\cdot}70 + \frac{0{\cdot}059}{2} \log \frac{[\overset{-}{ClO}]\,[\overset{+}{H}]^2}{[\overset{-}{Cl}]} \text{ Volt}.$$

Da im Gleichgewicht nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik beide Potentiale einander gleich sein müssen, so haben wir als Gleichgewichtsbedingung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900), 137.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 923.

$$1{\cdot}27 + \frac{0{\cdot}059}{4} \log \frac{[\bar{Cl}O_3]\,[\overset{+}{H}]^4}{[\bar{Cl}O]} = 1{\cdot}70 + \frac{0{\cdot}059}{2} \log \frac{[\bar{Cl}O]\,[\overset{+}{H}]^2}{[\bar{Cl}]}$$

$$\text{oder} \qquad K_5 = \frac{[\bar{Cl}O_3]\,[\bar{Cl}]^2}{[\bar{Cl}O]^3} = 10^{39}.$$

Selbst unter der Voraussetzung, daß — was nicht unwahrscheinlich ist — diese Zahl wegen der Unsicherheit der Grundlagen noch eine erhebliche Veränderung erfahren sollte, aus der Größenordnung der Gleichgewichtskonstante ergibt sich jedenfalls, daß Hypochloritlösungen jeder Konzentration bei jedem $\bar{Cl}$-Ionengehalt so gut wie quantitativ in Chlorat überzugehen das Bestreben haben. Dieser Übergang stellt sich im Grunde genommen dar als eine Sauerstoffdestillation von Hypochlorit, den Stellen des höheren Druckes, zu Chlorat, den Stellen des niederen Druckes, und so liegt hier die bemerkenswerte Tatsache vor, daß das sauerstoffreichere Chlorat den geringeren Sauerstoffdruck besitzt als das sauerstoffärmere Hypochlorit, und daß in der Reihe der Chlorionoxyde mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Sauerstoffdruck und daher auch die Oxydationsstärke abnimmt. Die Verhältnisse liegen hier — u. zw. nicht nur äußerlich — ähnlich den der Dampfspannungen gewisser Hydrate, bei denen der Kristallwasserdampfdruck nicht immer parallel mit ihrem Kristallwassergehalt geht, nur daß an Stelle der H_2O-Addition hier eine O-Addition tritt, und wir also, so wie dort von Hydratationsstufen, hier von Oxydationsstufen zu sprechen haben. Auch läßt sich ganz analog der Ostwald-Lutherschen Beziehung,[1]) die zwischen den Wasserdampfdrucken verschiedener Hydrate desselben Körpers besteht, eine Formel ableiten, die aus zwei bezüglichen Drucken den dritten berechnen läßt. Bedeutet nämlich $p_{ClO_3,\ Cl}$ der über dem System

$$2\bar{Cl}O_3 \rightleftarrows 2\bar{Cl} + 3O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

befindliche Dampfdruck und analog $p_{ClO_3,\ ClO}$ und $p_{ClO,\ Cl}$ die zu dem System

$$2\bar{Cl}O_3 \rightleftarrows 2\bar{Cl}O + 2O_2 \qquad \text{und}$$

$$2\bar{Cl}O \rightleftarrows 2\bar{Cl} + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

[1]) Ostwald. Allg. Chem. II^2 538; vergl. ferner Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 578.

gehörigen Drucke, so muß nach dem zweiten Hauptsatze die Arbeit der reversibeln Überführung von $\overline{ClO}_3$-Ionen in $\overline{Cl}$-Ionen und Sauerstoff nach Gleichung 4) identisch sein mit der indirekten Überführung über $\overline{ClO}$-Ion nach dem Gleichungsschema 5), mithin, da es sich hier wesentlich um eine Sauerstoffdestillation handelt und die Arbeit über den ersten Weg gleich Null ist,

$$2RTln\frac{p_{ClO_3,\,ClO}}{p_{ClO_3,\,Cl}} + RTln\frac{p_{ClO,\,Cl}}{p_{ClO_3,\,Cl}} = O \qquad \text{oder}$$

$$p^2_{ClO_3,\,ClO} \cdot p_{ClO,\,Cl} = p^3_{ClO_3,\,Cl}.$$

eine Beziehung, die vorläufig einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist.

Der freiwillige Zerfall von Hypochlorit in Chlorat, also der selbsttätige Übergang der mittleren Oxydationsstufe ($\overline{ClO}$) in eine höhere ($\overline{ClO_3}$) und tiefere ($\overline{Cl}$) ist ein Beispiel für den zuerst von Luther[1]) ausgesprochenen Satz, daß in allen derartigen Fällen die mittlere Oxydationsstufe ein stärkeres Oxydationsmittel ist als die höchste, gleichzeitig aber auch ein stärkeres Reduktionsmittel als die niederste, eine Erscheinung, die, wie wir später sehen werden, in den den einzelnen Wertigkeitsstufen zukommenden Potentialwerten einen zahlenmäßigen Ausdruck findet.

Dieses Verhalten zwischen den einzelnen Oxydationsstufen ist unmittelbar einleuchtend, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß jeder freiwillige Zerfall nur in der Richtung einer Abnahme der freien Energie vor sich gehen, also auch nur unter Abnahme der der betreffenden zerfallenden Molekül-(Ionen-)Gattung etwa zukommenden Oxydations-, bezw. Reduktionstension erfolgen kann.

Mittlere Wertigkeiten, wie etwa das Hypochlorition, das in der Wertigkeitsreihenfolge

$$\overline{Cl} = ClO_{\text{Null}} \mid \overline{ClO}_1 \mid \overline{ClO}_3,$$

oder das $\overset{++}{Fe}$-Ion, das in der Reihenfolge

$$Fe_{\text{met}} \mid \overset{++}{Fe} \mid \overset{+++}{Fe}$$

die Mittelstellung einnimmt, sind dadurch charakterisiert, daß sie nicht nur gemäß der Reaktion

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36** (1901), 393; ferner **34** (1900), 488 ff.

$\bar{Cl}O \rightarrow \bar{Cl} + {}^1/_2O_2$ . . . Gleichgewichtskonstante K_3

bezw.

$\overset{++}{Fe} + H_2O \rightarrow Fe + \overset{+}{2}H + {}^1/_2O_2$ „ $K^0{}_3$

Oxydationskörper sind, sondern auch nach der Reaktion

$\underset{++}{\bar{Cl}O} + 2H_2O \rightarrow \underset{+++}{\bar{Cl}O_3} + \underset{--}{2H_2}$. Gleichgewichtskonstante K_7

bezw.

$2Fe + H_2O \rightarrow 2Fe + O + H_2$ „ $K_7{}^0$

Reduktionskörper. Nun sind aber, wie wir gesehen haben, Oxydations- und Reduktionskräfte eines und desselben Körpers nicht voneinander unabhängig, sondern durch die Reaktion

$$2H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

miteinander verknüpft, woraus sich oben die Bedingung ableiten ließ:

$$\text{Oxydationsdruck} \,.\, (\text{Reduktionsdruck})^2 = K_2 = 10^{-71{\cdot}6}$$

Da diese Beziehung, die sich für Grenzwertigkeiten nur als ein für ihre Systematik allenfalls verwertbarer Kunstgriff darstellt, bei mittleren Wertigkeiten im allgemeinen nicht erfüllt sein wird, ihre Erfüllung aber offenbar die Bedingung für das Vorhandensein des Gleichgewichts in unserem System ist, so wird — abgesehen von Reaktionshemmungen und -verzögerungen — in allen Fällen ein spontaner Reaktionsverlauf zwischen den drei in Betracht kommenden Oxydationsstufen einsetzen, bis die Bedingung erreicht ist:

$$[H_2]^2[O_2] = K_7 \frac{[\bar{Cl}O]}{[\bar{Cl}O_3]} \cdot K_3 \frac{[\bar{Cl}O]^2}{[\bar{Cl}]^2} = K_8 \frac{[\bar{Cl}O]^3}{[\bar{Cl}O_3]\,.\,[\bar{Cl}]^2} = K_2 = 10^{-74{\cdot}6}$$

bezw.

$$[H_2]^2[O_2] = K_7^{0\,2} \frac{[\overset{++}{Fe}]^4}{[\overset{+++}{Fe}]^2[O]^2} \cdot K_3^0 \frac{[\overset{++}{Fe}]^2}{[Fe]^2[\overset{+}{H}]^4} = K_8^{0\,1)} \frac{[\overset{++}{Fe}]^6}{[\overset{+++}{Fe}]^4[Fe]^2} = K_2 = 10^{-74{\cdot}6}$$

Je nachdem nun

$$K_3 > 10^{-74{\cdot}6} \text{ oder } K_8 < 10^{-74{\cdot}6},$$

muß der hiemit multiplizierte Konzentrationenbruch im Gleichgewichte kleiner oder größer als 1 sein, d. h. wenn man von normalen Konzentrationen ausgeht, muß im ersten Fall die mittlere Oxydationsstufe in die beiden äußeren zerfallen, im zweiten die mittlere Oxydationsstufe sich aus den beiden äußeren spontan

[1]) Die Dissoziationskonstante des Wassers ist in K_8^0 mit einbezogen.

bilden. Für den ersten Fall ist Hypochlorit, für den zweiten Ferroion ein typisches Beispiel; hier, wie auch sonst sehr häufig, ist das Verhältnis $\frac{K_2}{K_3}$ = Gleichgewichtskonstante zwischen den drei Oxydationsgraden, je nach der betreffenden Richtung, so ungeheuer weit von der Einheit verschieden, daß der Zerfall, respektive die Bildung der Mittelstufe aus den beiden Endstufen geradezu bis zum Aufbrauche der Mittel-, resp. einer der Endstufen vor sich geht. Es sind aber auch Beispiele bekannt und untersucht (*Hg*, Mercuro-, Mercuriionen; *Cu*, Cupro-, Cupriionen), bei denen die Gleichgewichtskonstante einer analytischen Bestimmung zugänglich ist.

Eine Bemerkung drängt sich hier auf: Wie kommt es, daß die verschiedenen Wertigkeiten desselben Elementes in ein wohl definiertes, alle Kriterien einer Gleichgewichtslage aufweisendes Gleichgewicht („inneres Gleichgewicht" könnte man es nennen) treten können, ohne, wie wir schon gelegentlich der relativen Beständigkeit des $\bar{Cl}O$-Ions gezeigt haben, gleichzeitige „äußere" Gleichgewichtseinstellung, indem der Druckausgleich mit der Umgebung nicht oder jedenfalls nur unmeßbar langsam erfolgt, und obwohl im Falle eines Druckausgleiches mit der Atmosphäre die mit der Gleichgewichtskonstante in bekannter Beziehung stehenden Gleichgewichtskonzentrationen ganz andere sein müßten? An der Hand unseres Beispiels stellt sich die Frage so: Ist die von Jakowkin bestimmte und weiter unten zu manchen Schlußfolgerungen benützte Gleichgewichtskonstante zwischen den drei Oxydationsstufen $\bar{Cl}$, Cl_2 und $HClO$, die nach der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \bar{Cl} + HClO$$

reagieren, identisch mit jener Konstante, die man erhielte, wenn der Druckausgleich zwischen Lösung und Gasraum sich bereits eingestellt hätte, käme man also zu denselben Gleichgewichtskonzentrationen, wenn über dem ganzen System von Anfang an der der unterchlorigen Säure entsprechende Druck[1]) geherrscht hätte, ideale

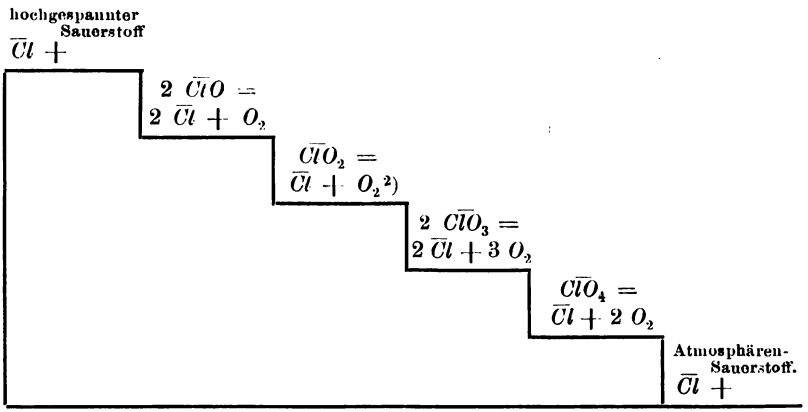
[1]) Die geringfügige Änderung der Gleichgewichtskonstante mit dem Druck nach der bekannten Formel $\frac{\delta \ln k}{\delta p} = -\frac{Vo}{RT}$, wo Vo die beim Fortschritte der Reaktion um ein Mol beobachtete Volumzunahme bedeutet, soll hier unberücksichtigt bleiben.

Wechselwirkung zwischen beiden Phasen vorausgesetzt, — eine Frage, die, so viel mir bekannt, noch nicht aufgeworfen wurde, die mir aber diskutabel erscheint, wenn sie auch bejahend zu beantworten sein wird. Da nämlich das Gleichgewicht zwischen den drei Wertigkeiten, wie experimentell nachgewiesen, allen Gesetzen folgt, welche die Thermodynamik für Gleichgewichte zwischen verschiedenartigen Ionengattungen verlangt (Massenwirkungsgesetz, Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur), so ist damit bewiesen, daß auch in unserem Fall ein strenges, wahres Gleichgewicht vorliegt und nicht etwa ein auf kinetische Ursachen zurückzuführender Reaktionsstillstand. Ist dem so, dann muß auch die für die Kombination Chlor, Chlorid, Hypochlorit oder Hypochlorit, Chlorid, Chlorat aus der wässerigen Phase v o r Druckausgleich (der nie eintritt) ermittelte Gleichgewichtskonstante übereinstimmen mit der n a c h angenommenem Druckausgleich zu ermittelnden, oder mit anderen Worten, aus der gewonnenen Konstante läßt sich der im allgemeinen nur „latente" Sauerstoffdruck berechnen, welcher tatsächlich im Gasraum herrschen müßte, wenn nicht nur die wässerige Phase, sondern das ganze System sich im Gleichgewicht befände. — Ist dies nun der Fall, dann ist die obige Frage anders zu formulieren, denn dann verhalten sich beispielsweise Bleichlaugen so, als ständen sie unter dem ihrem Hypochloritgehalt entsprechenden ungeheuren Sauerstoffdrucke; und das von J a k o w k i n untersuchte hydrolytische Gleichgewicht des Chlors wäre so zu deuten, daß Chlorgas auf Wasser so lange einwirkt, bis die $H\,\overline{Cl}O$-, resp. die $\overline{Cl}O$-Ionen-Konzentration einen solchen Betrag erreicht hat, daß deren „latenter" Druck dem Chlorgas das Gleichgewicht zu halten vermag.

Von einer Heranziehung irgendwelcher Hypothesen zur Erklärung dieser Erscheinung soll abgesehen werden, da diese ja doch nur den zweifelhaften Wert ad hoc gemachter Annahmen hätten, wie denn auch mit der Bezeichnung „latenter Druck" keine irgendwie bestimmte Vorstellung verknüpft werden soll. Nur darauf möchte ich hinweisen, daß gerade diese Eigenschaft der Chlorionoxyde ($\overline{Cl}O$, $\overline{Cl}O_3$, $\overline{Cl}O_4$), die sie mit sehr vielen und sehr verbreiteten, schon eingangs genannten, sauerstoffhaltigen komplexen Ionen teilen, nämlich gemäß ihrer Zusammensetzung energetisch

definiert sein zu müssen durch einen Gasdruck, der nicht zur nachweisbaren Ausbildung gelangt, ihnen den Charakter neuer selbständiger Einzelionen verleiht, ohne deutliche Merkmale ihrer Zusammensetzung aus mehreren Komponenten.

Kehren wir zu den verschiedenen Oxydationsstufen des Chlorions zurück, und veranschaulichen wir in einem der Ostwaldschen[1]) Darstellungsart ähnlichen Diagramm die relative Lage der den einzelnen Oxydationsstufen des Chlorions zukommenden Sauerstoffdrucke durch Höhenunterschiede, so ordnen sich die Drucke unter vergleichbaren Umständen, also bei vergleichbaren Chlorsauerstoffion- und Chlorionkonzentrationen folgendermaßen:



Die Chlorionoxyde stellen somit Zwischenprodukte dar beim Absinken hochgespannten Sauerstoffs auf Atmosphärendruck bei Gegenwart von Chlorionen.

Daß, die Existenz dieser verschiedenen Oxyde des Chlorions vorausgesetzt, der Zerfall des Hypochloritions in Chlorion und Sauerstoff nicht direkt, sondern unter intermediärer Bildung dieser Zwischenglieder vor sich geht, ist die Folge eines von Ostwald[3]) gefundenen allgemeinen Gesetzes, das als „Stufenregel" bezeichnet

[1]) Grundlinien der anorganischen Chemie; pag. 227.

[2]) Die Lage des Chloritsauerstoffs ist nicht sicher bekannt, doch ist aus Symmetriegründen die in obiger Darstellung angegebene nicht unwahrscheinlich.

[3]) Vergl. z. B. „Grundlinien", pag. 215.

wird, und welches dahin lautet, daß bei allen Vorgängen sich zunächst jene Reaktionsprodukte bilden, die unter den jeweiligen Umständen die labilsten sind, um dann bei Passierung aller Zwischenkörper in die stabile Form überzugehen. Unbeantwortet bleibt vorläufig daneben die rein kinetische Frage, warum bei allen diesen möglichen Zwischenbildungen gerade die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat unter gewissen Bedingungen mit meßbarer Geschwindigkeit, alle anderen Übergänge dagegen mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit, praktisch also überhaupt nicht erfolgen, so daß Chloratlösungen als unbegrenzt beständig angenommen werden können.

Für die Technik ist dieser unter noch näher zu erörternden Umständen relativ rasche, freiwillige Übergang von Hypochlorit in Chlorat von außerordentlicher Bedeutung. Denn obwohl, rein energetisch betrachtet, die „Bleichkraft" von Laugen durch diese Umwandlung nur insofern eine Einbuße erfährt, als, wie wir gesehen haben, Chlorat ein schwächeres Oxydationsmittel ist als Hypochlorit, welches aber immerhin, wie schon die oben angeführte Reaktion mit Salzsäure unter Chlorentwicklung beweist, noch so stark zu oxydieren vermag, daß selbst reine Chloratlösungen die erforderliche Bleichkraft vollauf zu leisten imstande wären, so wird doch durch die Chloratbildung der Bleichwert sehr bedeutend herabgedrückt, da für die Praxis nicht sowohl die Bleichkraft, als vielmehr die Bleichenergie in Betracht kommt, wenn wir mit ersterem Ausdruck die mögliche Bleichwirkung, mit dem letzteren die in der Zeiteinheit gewinnbare Bleichwirkung bezeichnen; die Technik verlangt nicht nur starke, sondern auch energische Bleichmittel. In letzter Beziehung steht nun Chlorat weit hinter Hypochlorit zurück; die ungemeine Trägheit, mit der das in Hypochloritlösungen enthaltene Chlorat die zu bleichenden Farbstoffe oxydiert, eine Bleichwirkung, die — und zwar nicht nur im Verhältnis zu der des Hypochlorits — geradezu Null ist, bringt es mit sich, daß jeder zu Gunsten von Chloratsauerstoff entfallende Verlust an Hypochloritsauerstoff einem äquivalenten Verlust an Bleichvermögen gleichkommt. Ein Maß für letzteres ist somit auch nicht der Gesamt-, sondern der Hypochloritsauerstoff, welcher bekanntlich durch Behandlung der Bleichflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in der Kälte als sog. aktives Chlor ermittelt wird,

während der Gehalt an Gesamtsauerstoff durch das beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure entwickelte Chlor bestimmbar ist, eine analytische Trennungsmethode, die gleichfalls auf der Reaktionsträgheit des $\bar{Cl}O_3$-Ions im Vergleiche zu dem $\bar{Cl}O$-Ion begründet ist. Immerhin läßt die Erkenntnis, daß das Unvermögen von Chlorat, zu bleichen, lediglich eine Folge von Reaktionsverzögerung ist, die Möglichkeit offen, durch eventuelle katalytische Zusätze diese Hemmung zu beseitigen; doch ist bisher ein solcher Katalysator gänzlich unbekannt.

Bleibt also beim Stehenlassen von Bleichflüssigkeiten der Gesamtsauerstoff ungefähr — bis auf den in konzentrierten Hypochloritlösungen und speziell bei Gegenwart von Alkali mit dem Übergange in Chlorat verknüpften Verlust durch Sauerstoffentwicklung, die jedoch in verdünnter Lösung kaum erfolgt,[1]) also jedenfalls nur einen in seinen Einzelheiten noch nicht ganz aufgeklärten Nebenvorgang[2]) darstellt — konstant, so nimmt der Hypochloritsauerstoff unter Umständen merklich ab; es ist dieser Rückgang an aktivem Chlor jene Erscheinung, die in der Praxis als „Zurückgehen der Bleichlaugen" bekannt und gefürchtet ist. Über die Kinetik dieses speziell für die Haltbarkeit von Bleichlösungen wichtigen und interessanten Vorganges haben Foerster und Jorre[3]) eingehende Untersuchungen angestellt, die zu sehr schönen Resultaten geführt und gleichzeitig die kinetische Sonderstellung der Umsetzung $\bar{Cl}O \rightarrow \bar{Cl}O_3$ ins richtige Licht gerückt haben. Durften wir nämlich oben zur Kenntnis der — statischen — Gleichgewichtslage dieser Chlorionoxyde die Umsetzung in die Bruttoformel kleiden

$$3\ \bar{Cl}O = \bar{Cl}O_3 + 2\ \bar{Cl},$$

so ist zur Bezeichnung des — kinetischen — Reaktionsverlaufes die einfache Aufstellung einer Gleichung, die durch nichts anderes gerechtfertigt ist, als daß sie die Anfangs- und Endprodukte einer Reaktion vom Gesichtspunkte der Unmöglichkeit des Auftretens

[1]) Foerster, Journ. f. prakt. Chemie **63** (1901), 147.

[2]) Foerster, l. c.; vergl. dagegen Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13** (1897), 385.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie, **59** (1899), 53 u. **63** (1901), 141.

freier Valenzen (Faradaysches Gesetz der Elektroneutralität) koppelt, unstatthaft. Der genannte Vorgang verläuft vielmehr, wie Foerster und Jorre nachweisen konnten, nach der Gleichung

$$\bar{Cl}O + 2\,HOCl = \bar{Cl}O_3 + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\bar{Cl},$$

ist also an die Gegenwart von unterchloriger Säure geknüpft, die während des Vorganges unverändert erhalten bleibt, indem die entstehenden $\overset{+}{H}$-Ionen sich zu den noch vorhandenen $\bar{Cl}O$-Ionen addieren, unter Neubildung von unterchloriger Säure.

Da dieser Vorgang als Ionenreaktion mit einer im Vergleich zur Geschwindigkeit obiger Umwandlung jedenfalls unverhältnismäßig größeren Schnelligkeit vor sich geht, so bleibt die Konzentration von $HClO$ konstant, so daß eine kleine Menge unterchloriger Säure theoretisch unbegrenzte Mengen Hypochlorit in Chlorat überzuführen vermag, diese also scheinbar die Rolle eines den Umsatz $\bar{Cl}O \rightarrow \bar{Cl}O_3$ beschleunigenden Katalysators spielt. Ist dies nun auch für das Endresultat der Fall, so ist die Wirkungsweise der unterchlorigen Säure trotzdem keine katalytische, da sie durchaus nicht etwa bloß die Änderung einer Geschwindigkeitskonstante verursacht, sondern nach obigem Schema in die Reaktion selbst eintritt.

Liegt nun in der Gegenwart der unterchlorigen Säure der Grund für das Zurückgehen des Gehaltes an aktivem Chlor in Bleichlaugen, so ist ihr Vorhandensein in letzteren schlechterdings nie vollends auszuschließen, da Hypochloritlösungen neben $\bar{Cl}O$-Ionen stets infolge der elektrolytischen Dissoziation des Wassers $\overset{+}{H}$-Ionen enthalten, und so die Bedingung für die Bildung von $HClO$ nach Gleichung 3) gegeben ist. Auch quantitativ läßt sich nach Foerster und Müller[1]) der Grad, bis zu welchem diese Hydrolyse des Hypochlorits eintritt, leicht übersehen; denn da wir die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure zu

$$K_6 = \overset{-7}{10}$$

schätzungsweise kennen gelernt haben, und die Dissoziationskonstante des Wassers gleich $1 \cdot 2 \,.\, \overset{-14}{10}$ $(t = 25^0)$[2]) ist, so ist das

[1]) l. c.

[2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie, 11 (1893), 805.

hydrolytische Gleichgewicht

$$\bar{ClO} + H_2O \gtrless HClO + \bar{OH} \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

gegeben durch die Beziehung:

$$K_9 = \frac{[HClO] \cdot [\bar{OH}]}{[\bar{ClO}]} = \frac{1 \cdot 2 \cdot \bar{10}^{14}}{K_6} = 1 \cdot 2 \cdot \bar{10}^{7},$$

und mithin in „reiner" Hypochloritlösung, in welcher $[HClO] = [\bar{OH}]$:

$$[HClO] = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot \bar{10}^{7} \cdot [\bar{ClO}]} = \overset{ca}{=} 3 \cdot 5 \cdot \bar{10}^{4} \sqrt{[\bar{ClO}]}.$$

Eine normale „neutrale" Hypochloritlösung enthält also infolge hydrolytischer Spaltung $3.5.\bar{10}^{4}$ Mole *HClO* und ist nebenbei $3.5.\bar{10}^{4}$ — normal alkalisch, entsprechend 0·0014% *NaOH*.

In welcher Weise die Chloratbildung von der *HClO*- und *ClO*-Konzentration abhängt, lehrt die chemische Kinetik: Bei gegebener Temperatur muß die Umsetzungsgeschwindigkeit proportional sein der ersten Potenz der *ClO*- und somit der Hypochlorit-[1]) und der zweiten Potenz der *HClO*-Konzentration:

$$-\frac{d[\bar{ClO}]}{dt} = k_1 [\bar{ClO}] \cdot [HClO]^2.$$

Da während des Versuches die *HClO*-Konzentration unverändert bleibt, so kann dieselbe mit der Konstante k_1 vereinigt werden, und wir haben dann

$$-\frac{d[\bar{ClO}]}{dt} = k_2 [\bar{ClO}],$$

woraus bekanntlich sich k_2 durch Integration ergibt zu

$$k_2 = \frac{1}{t} ln \frac{[\bar{ClO}]_a}{[\bar{ClO}]},$$

wenn $|\bar{ClO}|_a$ die zu Anfang und $|\bar{ClO}|$ die zur Zeit t herrschende Konzentration bedeutet. Foerster fand in der Tat $k_2 = k_1 |HClO|^2$ sehr angenähert konstant und überdies proportional dem Quadrate

[1]) Vorausgesetzt, daß die Änderung des Dissoziationsgrades während des Reaktionsverlaufes vernachlässigt werden kann, was für verdünnte Lösungen (von etwa 0·3% aktives Chlor an) überhaupt, für konzentriertere in nicht allzu weiten Grenzen zulässig ist.

des Gehaltes an (zugesetzter) unterchloriger Säure, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Temperatur: 19·5° *C.*

k_2^0 [1])	$[HClO]$	$k_1^0 = \frac{k_2^0}{[HClO]^2}$
0·000175	0·0211	$3 \cdot 95 . 10^{-1}$
0·001326	0·056	$4 \cdot 24 . 10^{-1}$
0·00674	0·1243	$4 \cdot 37 . 10^{-1}$
0·0165	0·1945	$4 \cdot 37 . 10^{-1}$
0·0286	0·262	$4 \cdot 16 . 10^{-1}$

Dadurch ist bewiesen, daß die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat nicht eine, wie es nach unserer Bruttoformel den Anschein hatte, trimolekulare, sondern eine in Bezug auf $C\bar{l}\bar{O}$-Ion monomolekulare Reaktion ist, deren Geschwindigkeit mit etwa anwesender unterchloriger Säure ungemein schnell wächst. Letzterer Umstand wird besonders auffällig, wenn wir die Zeit berechnen, nach welcher — bei wechselndem *HClO*-Zusatz — gleiche prozentische Verluste (z. B. 10% Verlust) an aktivem Chlor eingetreten sind. Dann ist, und zwar unabhängig von der Anfangskonzentration, was ein Kriterium für alle monomolekularen Reaktionen ist,

$$t = \frac{1}{k_2^0} \log \frac{100}{90}$$

und wir finden, daß dies der Fall sein wird:

bei einer *HClO*-Konz. von *g*-Molen im Liter	%*HClO*	Nach Minuten
0·0211	0·11%	261′
0·056	0·29%	34·6′
0·1243	0·65%	6·8′
0·1945	1·02%	2·8′
0·262	1·37%	1·6′

Infolge dieses großen und schädlichen Einflusses der unterchlorigen Säure ist deren Bildung in den Bleichlaugen möglichst

[1]) Für t in Minuten und bei Einsetzung der Briggschen Logarithmen an Stelle der natürlichen:

$$k_2^0 = \frac{k_2}{2 \cdot 3026}.$$

hintanzuhalten. Gleichung 6 zeigt uns, daß dies durch einen die Hydrolyse zurückdrängenden Zusatz von $\bar{O}H$-Ionen[1]) ermöglicht wird, während umgekehrt durch entsprechende vorsichtige Ansäuerung, die durch Anlagerung von $\overset{+}{H}$-Ionen an $\bar{C}lO$-Ionen direkt zur Bildung von unterchloriger Säure führt, die Chloratbildung wesentlich beschleunigt wird, ein Kunstgriff, der für die elektrolytische Darstellung von Chlorat aus Chlorid zu praktischer Bedeutung geworden ist.[2])

Alkalische Bleichlaugen sind mithin haltbarer als neutrale oder gar saure, verdünnte ceteris paribus haltbarer als konzentrierte, da ja der, gleichen Zeiten entsprechende absolute Betrag des Rückganges an aktivem Chlor

---

[1]) Die außerordentliche Wirksamkeit einer selbst schwachen Alkalität mag durch ein Zahlenbeispiel erläutert werden. Normale „neutrale" Laugen sind an $\bar{O}H$ und $HClO$ $3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ normal. Macht man sie durch Zusatz von 0·4 *g* *Na OH* pro Liter etwa nur 0·01 *n* alkalisch, so sinkt dadurch der $HClO$-Gehalt um das $\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}$ fache = (rund) 30fache, steigt also die Beständigkeit um das 30^2-fache = 900fache an!

[2]) Vergl. die interessanten Ausführungen von Foerster und Müller (Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 8), die den Vorteil eines Säurezusatzes zuerst theoretisch und experimentell begründeten; ferner Corbin, franz. Patent Nr. 309.351 vom 25./3. 1901, und die hiemit analogen deutschen und österr. Patente, resp. Patentanmeldungen P. Lederlins. — Da es sich bei diesem Vorgange lediglich um eine Verteilung der $\overset{+}{H}$-Ionen zwischen zwei Anionen, dem $\bar{C}lO$-Ion und dem Anion der zugefügten Säure, handelt, so wird offenbar diese Verteilung um so mehr zu Gunsten des Hypochloritions ausfallen, je stärker die zugesetzte Säure im Vergleich zur unterchlorigen Säure ist. Am günstigsten erweist sich mithin wegen ihrer Stärke für diesen Zweck verdünnte Salzsäure, die auch in der Tat bei der elektrolytischen Chloratdarstellung in der Praxis als Zusatzmittel Anwendung findet. Die Theorie gibt gleichzeitig die Grenze an, bis zu welcher eine Ansäuerung zulässig ist: Es darf weder örtlich noch zeitlich die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen je so groß werden, daß es gemäß der dann von rechts nach links verlaufenden Gleichung $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H}\bar{C}l + HClO$ zu einer Chlorentwicklung käme; der Säurezusatz darf also höchstens in einem der vorhandenen Hypochloritmenge äquivalenten Ausmaße erfolgen.

$$\text{prop.}[HClO]^3.[\bar{ClO}] = \text{prop}\frac{[\bar{ClO}]^3}{[\bar{OH}]^2}\ [\bar{ClO}] = \text{prop.}[\bar{ClO}]^3$$

resp. bei neutralen Bleichlösungen prop.$[\bar{ClO}]^2$ anwächst. —

Weiterhin wirken auf den Übergang von Hypochlorit in Chlorat noch andere Umstände beschleunigend ein, wie Belichtung (im allgemeinen bei gleichzeitiger O_2-Entwicklung), Gegenwart von Neutralsalzen, also speziell von Chlornatrium, ein Einfluß, der bei hohen Salzkonzentrationen merklich, bei geringen dagegen (etwa unter 1-normal) unbedeutend ist, und der von Foerster auf die durch den Salzgehalt bedingte Änderung des Lösungsmittels[1]) zurückgeführt wird, und schließlich Temperaturerhöhung. Letzterer Einfluß ist, wie bei allen chemischen Vorgängen, ein außerordentlich starker, wofür folgende von Foerster ermittelte Zahlenreihe ein Beleg sein möge:

Temperatur	Geschwindigkeitskonstante k^0_2 für $[HClO] = 0{\cdot}0585$	Temperaturdifferenz	Konstantenquotient
$19{\cdot}5^0$	$0{\cdot}001326$	$15{\cdot}5^0$	$4{\cdot}16 = 2{\cdot}5^{\frac{15{\cdot}5}{10}}$
$35{\cdot}0^0$	$0{\cdot}00552$	$14{\cdot}0^0$	$3{\cdot}71 = 2{\cdot}5^{\frac{14{\cdot}3}{10}}$
$49{\cdot}0^0$	$0{\cdot}0205$	$29{\cdot}5^0$	$15{\cdot}45 = 2{\cdot}5^{\frac{29{\cdot}8}{10}}$

Hieraus ergibt sich, daß, wie bei sehr vielen chemischen Vorgängen, so auch hier, bei einer Temperatursteigerung um 10^0 die

[1]) Diese Änderung des Lösungsmittels durch Salze, also durch Elektrolyte, die sich auch sonst in vielen Beziehungen störend bemerkbar macht — „störend", so lange man die Einzelheiten dieser Erscheinung nicht theoretisch zu übersehen vermag — ist wohl in erster Reihe eine Folge der durch die elektrischen Ladungen bedingten Elektrostriktion des Mediums. (Vgl. Nernst, theor. Chemie, 4. Aufl. pag. 382.)

Reaktionsgeschwindigkeit um fast genau das 2.5-fache ansteigt, und so findet die längst bekannte Tatsache, daß Hypochlorit beim Erhitzen rasch und weitgehend in Chlorat verwandelt wird (Darstellung von Chlorat durch Einleiten von Chlor in Alkali in der Wärme), und die Vorschrift, Bleichlaugen in der Kälte aufzubewahren und auch kalt auf die Faser einwirken zu lassen, ihre theoretische Deutung.

Zu dieser ganz allgemeinen Erscheinung der Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung tritt hier noch ein spezieller Faktor, der bei Temperaturerhöhung in demselben Sinne, wenn auch weniger ausschlaggebend, wirkt wie ersterer und sich über dem eben besprochenen unmittelbaren Temperatureinfluß, der sich in der Größenänderung der Geschwindigkeitskonstante kundgibt, superponiert, nämlich die Zunahme der Hydrolyse, also das Anwachsen der *HClO*-Konzentration mit steigender Temperatur. Ist nun auch diese sekundäre Wirkung einer Temperaturerhöhung, soweit mir bekannt, experimentell noch nicht untersucht, so läßt sie sich doch auf Grund der folgenden Überlegung theoretisch vorhersehen und sogar berechnen.

Die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur ergibt sich aus der bekannten Van't Hoffschen Formel

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{q}{RT^2},$$

wenn K die Hydrolysationskonstante, q die bei der Hydrolyse entwickelte Wärmemenge bedeutet. Erstere haben wir zu $1 \cdot 2 . 10^{-7}$ berechnet, letztere ist gleich der negativen Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure, die von Thomsen zu 9980 cal.[1]) bestimmt wurde, mithin $q = -$ 9980 cal. Nehmen wir q in dem betreffenden Temperaturintervall konstant an, so gibt obige Formel

[1]) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen I. 239. Da die Neutralisationswärme starker, d. h. vollkommen in ihre Ionen gespaltener Säuren gleich der (negativen) Dissoziationswärme des Wassers, also rund 13.700 cal. ist, so ist die Differenz 13700 — 9980 = 3720 cal. auf Rechnung jener Wärmemenge zu setzen, welche gebunden wird, wenn unterchlorige Säure in ihre Ionen dissoziiert, ist also gleich der Dissoziationswärme der letzteren. Da dieselbe negativ ist, so muß aus thermodynamischen Gründen die Dissoziation der unterchlorigen Säure mit steigender Temperatur zunehmen, was ja wohl die Regel, nicht aber ausschließlich der Fall ist.

zwischen den Temperaturen $T_1 = 273 + 20^0$ und $T_2 = 273 + 30^0$ integriert:

$$ln\, K_{30^0} - ln\, K_{20^0} = -\frac{9980}{R}\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{293}\right),$$

wo R in kalorischem Maße gleich 1.991 ist. Führen wir Briggsche Logarithmen ein und formen wir um, so erhalten wir

$$\log \frac{K_{30^0}}{K_{20^0}} = \frac{9980}{4 \cdot 584} \cdot \frac{10}{88779} = 0 \cdot 245$$

$$\frac{K_{30^0}}{K_{20^0}} = 10^{0 \cdot 245} = 1 \cdot 76.$$

Da nun

$$\frac{K_{30^0}}{K_{20^0}} = \frac{([\bar{OH}] . [HClO])_{30^0}}{([\bar{OH}] . [HClO])_{20^0}}$$

so muß — abgesehen von der Änderung der Geschwindigkeitskonstante — die dem Quadrate der $HClO$-Konzentration proportionale Umwandlungsgeschwindigkeit in Chlorat für eine Temperaturdifferenz von 10^0 in alkalischer Lösung ($[\bar{OH}] = \text{const.}$) überdies um das

$$\left(\frac{K_{30^0}}{K_{20^0}}\right)^2 = 1 \cdot 76^2 = \text{(rund) 3 fache wachsen,}$$

insgesamt also um das $3 \times 2 \cdot 5 = 7 \cdot 5$ fache, in neutraler Lösung ($[\bar{OH}] = [HClO]$) um das $\frac{K_{30^0}}{K_{20^0}} = 1 \cdot 76$ fache, insgesamt also um das $1 \cdot 76 \times 2 \cdot 5 = 4 \cdot 4$ fache.

In saurer Lösung kommt der Temperatureinfluß nach dieser Richtung naturgemäß nicht in Betracht. Für neutrale und speziell für schwach alkalische Lösungen ist er jedoch, wie man erkennt, relativ bedeutend und läßt eine bestätigende experimentelle Untersuchung wünschenswert erscheinen. — Mit wachsender Temperatur nimmt aus thermodynamischen Gründen der gleichen Temperaturdifferenzen entsprechende Zuwachs der Hydrolyse ab, so daß demgemäß der beschleunigende Einfluß der Temperaturerhöhung etwas sinken muß. Letzterer muß — prozentisch ausgedrückt — gerade bei den beständigsten, alkalischen Hypochloritlösungen größer sein als bei den unbeständigen, sauren. Auch diese Folgerung der Theorie wäre noch experimentell zu prüfen.

Lassen sich nun, wie wir gesehen haben, aus den bisher erörterten Eigenschaften des $\bar{Cl}O$-Ions bereits einzelne Vorschriften für die Bedingung möglichst rationeller Darstellung von Hypochlorit ableiten — Kühlung, womöglich dauernde Einhaltung alkalischer Reaktion, tunlichst großes Lösungsvolum für eine bestimmte Menge aktiven Chlors — so gibt die Diskussion unserer Hauptgleichung

$$2\,\bar{Cl} + O_2 \gtrless 2\,\bar{Cl}O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

auch unmittelbar die Bedingungen für dessen Darstellung selbst an: Auf Chlorion muß Sauerstoff außerordentlich hohen Drucks einwirken gelassen werden.

Daß wir diesen nicht etwa durch Kompression erzeugen können, ist bei den Größen, um die es sich hier offenkundig handelt, selbstverständlich. Läge übrigens auch die Möglichkeit hiezu vor, so gäbe dies trotzdem keine Darstellungsmethode, da die Geschwindigkeit obiger Reaktion, auch von links nach rechts betrachtet, jedenfalls ungemein klein ist. Wir müssen also hochgedruckten Sauerstoff auf einem Umwege erzeugen und ihn im Momente der Erzeugung auf Chlorion einwirken lassen: mit anderen Worten: Wir müssen die Reaktion — wenigstens prinzipiell, also ohne Rücksicht auf den tatsächlichen Reaktionsmechanismus — im „statu nascendi" vor sich gehen lassen, wobei jedoch bemerkt werden soll, daß der vielgebrauchte und wohl auch viel mißbrauchte Ausdruck „status nascens" oder „status nascendi", der wortgemäß nur den Reaktionsverlauf im Entstehungsmomente, also gewissermaßen nur die kinetische Seite eines Vorganges kennzeichnet, energetisch auch dahin zu erweitern ist, daß der naszierende Sauerstoff mindestens unter einem Drucke entstehen muß, der dem Sauerstoffpartialdrucke der zu bildenden sauerstoffhaltigen Molekül-(Ionen-)Gattung entspricht. Denn ebensowenig, wie wir in ein gasgefülltes Reservoir Gas unter niedrigerem Druck einpumpen können, als unter dem es im Reservoir steht, ebensowenig läßt sich Hypochlorit aus Chlorion erzeugen, wenn nicht — ganz unabhängig von jeder speziellen Voraussetzung über Chemismus oder Apparatur des Verfahrens — die Bedingung dafür gegeben ist, daß der Sauerstoff mindestens unter jenem Drucke entstehen kann, der der jeweiligen Hypochloritkonzentration zukommt. —

Dies vorausgesetzt, sind zwei Wege zur Darstellung des Hypochlorits gegeben:

Der chemische, der im Grunde genommen auf nichts anderem beruht, als auf einer Ausfällung hochgedruckten Sauerstoffs mittels eines geeigneten Anionbildners A bei Gegenwart von Chlorionen, gemäß der Substitutionsgleichung

$$2A + \overline{O} = 2\overline{A} + {}^1/_2 O_2,$$

und der elektrochemische Weg, der im Prinzipe darin besteht, daß aus einer Chlorionenlösung Sauerstoffionen mindestens unter so hohem Anodenpotential entionisiert werden, daß der herauselektrolysierte Sauerstoff eben noch entweichen könnte, auch wenn auf ihm der dem jeweilig vorhandenen Hypochlorit entsprechende Druck tatsächlich lasten würde.

Wir erkennen aus dieser zweifachen, äußerlich so differenzierten Bildungsmöglichkeit die nahen Beziehungen, die zwischen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften bestehen. Für unseren Zweck können wir diese dahin definieren, daß ein Anionbildner A mit dem „elektrolytischen Potential“ [1]) E_A Volt aus normal-saurer und $\overline{A}$-Ionen in normaler Konzentration enthaltender Lösung Sauerstoff von einem Drucke p herauszuelektrolysieren vermag, der mit E_A in der Beziehung steht:

$$E_1 = 1{\cdot}1 + \frac{RT}{4} \ln p.$$

Von den beiden oben gekennzeichneten Wegen, von denen der letztgenannte ein für die elektrochemische Technik sehr wichtiges Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleichlaugen bietet, soll uns in der vorliegenden Monographie, speziell in Betreff der am Schlusse unserer Ausführungen kurz erörterten Anwendung der hier dargelegten Theorie auf die Praxis, vornehmlich der erste beschäftigen, während die Theorie der elektrolytischen Darstellungsmethode, die, wie sich schon aus den bisherigen Ausführungen ergibt, aus der rein chemischen Theorie unmittelbar folgt, in ihrem Mechanismus aber einen infolge Diffusions- und Überführungsphänomene ziemlich verwickelten und durch kathodische

---

[1]) Der von Luther akzeptierte Ausdruck „normale elektromotorische Kraft“ wäre in der Tat vorzuziehen.

Nebenreaktionen beeinflußten Vorgang[1]) darstellt, einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Betrachten wir also an der Hand nachstehender Tabelle die Reihenfolge der in freiem Zustand vorkommenden Anionbildner,

Anionbildner	Elektrolytisches Potential; Volt; (Gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode)
J	$-0{\cdot}520$
Br	$-0{\cdot}993$
O	$-1{\cdot}10$[2])
Cl	$-1{\cdot}353$
F	— ?

so sehen wir, daß, da Fluor naturgemäß nicht in Betracht kommt, aus normal-saurer Lösung nur Chlor Sauerstoff auszufällen vermag, und zwar bis zu einem Maximaldrucke von

$$\frac{RT}{4} ln\, p = 1{\cdot}353 - 1{\cdot}10 = 0{\cdot}25$$

$$p = 10^{1{\cdot}7} \text{ Atm.}$$

In normal-alkalischer Lösung ($[\overset{+}{H}] = 1{\cdot}2.\overset{-14}{10}$) sinkt allerdings das Sauerstoffpotential — absolut genommen — noch um rund $0{\cdot}059.14 = 0{\cdot}8$ Volt, so daß es dann mit rund $-0{\cdot}30$ Volt selbst über dem Jodpotential zu liegen kommt, also sowohl Jod als Brom aus solcher Lösung Sauerstoff hohen Druckes „intermediär" erzeugen können. Ist dies nun auch in der Tat der Fall (Darstellung von Hypobromit, resp. Hypojodit mittels Brom, resp. Jod und Kalilauge), so kann man sich zur Erzeugung des Hypochlorits doch nur ausschließlich des Chlorgases bedienen, weil sonst die Entstehung fremdartiger, brom- und jodhaltiger Ionen unausweichlich ist.[3]) Übrigens erlangt man hiedurch gleichzeitig den

[1]) In dieser Hinsicht verdanken wir speziell den ausführlichen Arbeiten F. Foersters und E. Müllers wesentlichen Aufschluß.

[2]) Bezogen auf eine Lösung von normaler $\overset{+}{H}$-Ionen-Konzentration.

[3]) Das Gleichgewicht bei Behandlung $Na\,Cl$-haltiger $Na\,OH$ mit Brom (oder Jod) führt zu der Bedingung:

$$\frac{[\overline{ClO}]}{[\overline{BrO}]} = K \frac{[\overline{Cl}]}{[\overline{Br}]};$$

Vorteil, Chlorionen der Lösung nicht erst zusetzen zu müssen, da sie sich während der Reaktion spontan bilden:

$$Cl_2 + \bar{\bar{O}} \rightleftarrows 2\,\bar{Cl} + {}^1/_2\,O_2$$
$$\bar{Cl} + {}^1/_2\,O_2 \rightleftarrows \bar{Cl}O,$$

vereint

$$Cl_2 + \bar{\bar{O}} \rightleftarrows \bar{Cl} + \bar{Cl}O.$$

Da die in Wasser vorhandene $\bar{O}$-Ionenkonzentration sich bis heute nicht ermitteln ließ, die $O\bar{H}$-Ionenkonzentration dagegen bekannt, bezw. berechenbar ist, so werden wir die letztere Gleichung zweckmäßig in der Form schreiben:

$$Cl_2 + 2\,O\bar{H} \rightleftarrows \bar{Cl} + \bar{Cl}O + H_2O, \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

und sind hiemit auf einem wohl umständlichen, aber, wenn vom Prinzipe ausgegangen wird, die Darstellungsarten eines Körpers aus dessen Eigenschaften abzuleiten, wohl unvermeidlich langen Wege zur eigentlichen Hauptgleichung für die rein chemische Gewinnung von Hypochlorit gelangt: Einleiten von Chlorgas in Kali- oder Natronlauge, und zwar, wie wir nach früherem hinzufügen können, in der Kälte, um die durch die Alkalität allerdings schon herabgedrückte Umsetzungsgeschwindigkeit des gebildeten Hypochlorits in Chlorat noch nach Möglichkeit zu verlangsamen.

Da schon Wasser an sich $O\bar{H}$-Ionen enthält, so ist eine Wechselwirkung zwischen Chlor und Wasser zu erwarten, nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \bar{Cl} + \bar{Cl}O + 2\overset{+}{H}.$$

Formal ist dies auch tatsächlich der Fall. Da aber, wie wir wissen, $HClO$ eine sehr schwache Säure ist, so werden die $\bar{Cl}O$-Ionen die $\overset{+}{H}$-Ionen weitgehend addieren, um so mehr, als durch die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure ihre Dissoziation noch vollends zurückgedrängt wird, so daß die Produkte der „Hydrolyse des Chlors“ so gut wie ausschließlich unterchlorige Säure und Salzsäure sein werden.

---

daß sich trotzdem, soweit mir bekannt, hiebei ausschließlich Hypobromit bildet, ist kinetisch so zu deuten, daß die Reaktion zwischen den „nascierenden“ $\bar{Br}$-Ionen und dem „nascierenden“ Sauerstoff rasch, die Umsetzung

$$\bar{Br}O + \bar{Cl} \rightleftarrows \bar{Cl}O + \bar{Br}$$

hingegen äußerst langsam verläuft.

$$Cl_2 + H_2O \gtrless \bar{Cl} + \overset{+}{H} + HClO \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Wässerige Chlorlösungen reagieren daher stets sauer und lassen ihren Gehalt an $HClO$ qualitativ schon durch den Geruch erkennen. Quantitativ ist diese für die Theorie der Hypochloritbildung sehr wichtige Reaktion zum erstenmal von A. A. Jakowkin[1]) vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus sehr eingehend behandelt worden, der sich hiedurch ein großes Verdienst um die theoretische Erforschung dieses interessanten Gebietes erworben hat. Denn da die Hydrolyse des Chlors zu einem Gleichgewicht zwischen den drei Oxydationsstufen Cl_2, $\bar{Cl}$, $C\bar{l}O$ führt, so berechtigt die Jakowkinsche Arbeit einerseits zu Schlüssen, betreffend die elektromotorischen Beziehungen zwischen diesen drei Wertigkeiten,[2]) anderseits läßt sie, wie wir sehen werden, auch den Hypochloritsauerstoffdruck und hiemit die Dissoziationskonstante des $C\bar{l}O$-Ions berechnen.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt für Gleichung 8) die Beziehung

$$\frac{[\bar{Cl}] \cdot [\overset{+}{H}] \cdot [HClO]}{[Cl_2]} = K_{10} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

Die für verschiedene Temperaturen bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_{10} finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt; die Konzentrationen sind, wie stets, ausgedrückt in Molen pro Liter.

Temperatur	$K_{10} \cdot 10^6$
0^0	155·6
15^0	316
25^0	448
$39 \cdot 1^0$	686
$53 \cdot 6^0$	901·5
$67 \cdot 6^0$	1036
$83 \cdot 4^0$	1093

Da

$$10^{-7}[HClO] = [\overset{+}{H}]\,[C\bar{l}O], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

so können wir Gleichung 9) auch schreiben:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29** (1899), 613.

[2]) Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 601.

$$\frac{[\bar{Cl}] \cdot [\overset{+}{H}]^2 [\bar{ClO}]}{[Cl_2]} = 448 \cdot 10^{-13} \; (t = 25^0) \; . \; 10)$$

Aus dieser Beziehung läßt sich nun, gemäß der pag. 28 gemachten Bemerkung, die Sauerstoffspannung des Hypochloritions berechnen, also der Druck, der über $\bar{ClO}$ herrschen müßte, wenn auch zwischen flüssiger und Gasphase Gleichgewicht vorhanden wäre, und den wir oben latenten Sauerstoffdruck genannt haben. Es muß im Gleichgewicht sein:

$$1{\cdot}39^1) + \frac{RT}{2} ln\,[Cl_2] - RTln[\bar{Cl}] = 1{\cdot}10 + \frac{RT}{4} ln\,[O_2] + RTln[\overset{+}{H}]$$

oder

$$\frac{RT}{4} ln \frac{[\bar{Cl}]^4 [\overset{+}{H}]^4 [O_2]}{[Cl_2]^2} = 0{\cdot}29$$

$$\frac{[\bar{Cl}]^4 [\overset{+}{H}]^4 [O_2]}{[Cl_2]^2} = 10^{19{\cdot}7}.$$

Quadrieren wir 10) und dividieren sie in die letzterhaltene Gleichung, so finden wir:

$$\frac{[\bar{Cl}]^2 . [O_2]}{[\bar{ClO}]^2} = K_3 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{10} \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

als Dissoziationskonstante des Hypochloritions.

Wir sehen, daß der Sauerstoffdruck

$$[O_2] = 2{\cdot}5 \cdot 10^{40} \frac{[\bar{ClO}]^2}{[\bar{Cl}]^2} \text{Atm.}$$

ganz ungeheure Beträge annimmt, die bei den gangbaren Hypochlorit-Chlorid-Konzentrationen, wie sie in Bleichlaugen vorkommen, über jede Vorstellungsmöglichkeit hinaus wachsen.

Die gefundene Konstante K_3 setzt uns in den Stand, die Oxydationskraft von Hypochlorit mit der von Atmosphärensauerstoff zahlenmäßig zu vergleichen. Denn es wird ein Oxydationsmittel im Vergleich zu Sauerstoff um so stärker sein, je mehr Arbeit A

[1]) Da das Chlorpotential 1·353 Volt ($t = 25^0$) sich auf Chlor von Atmosphärendruck bezieht, bei welchem die (Cl_2)-Konzentration 0·06 Mole pro Liter beträgt, so erhöht es sich für eine normale Cl_2-Lösung um $\frac{R\,(273+25)}{2} \cdot ln \frac{1}{0{\cdot}06} = 0{\cdot}036$ Volt; $1{\cdot}353 + 0{\cdot}036 = 1{\cdot}39$ Volt.

frei wird, beim reversiblen Entspannen seines Sauerstoffdruckes auf Atmosphärendruck. Diese Arbeit ist bekanntlich für ein g-Mol Sauerstoff

$$A = RT\,ln\,[O_2];$$

mithin beträgt in unserem Falle der Mehrinhalt des Hypochlorits an verfügbarer Oxydationsenergie gegenüber gewöhnlichem Sauerstoff, bei 25°, bezogen auf $^1/_2\ O_2$, gleich 1 Mol Hypochlorit, ausgedrückt in Grammkalorien ($R = 1{\cdot}991$):

$$A^{25^0}_{\bar{C}l\bar{O} \rightarrow \bar{Cl},\ ^1/_2O_2} = \frac{1{\cdot}991\,.\,(273 + 25)\,.\,2{\cdot}3026}{2} \log 2{\cdot}5\,.\,10^{10} \frac{[\bar{C}l\bar{O}]^2}{[\bar{Cl}]^2}$$

$$= 27570 + 1365 \log \frac{[\bar{C}l\bar{O}]}{[\bar{Cl}]} \text{ cal.}$$

Für $[\bar{C}l\bar{O}] = [\bar{Cl}] = 1$

wird $A^{25^0}_{\bar{C}l\bar{O} \rightarrow \bar{Cl},\ ^1/_2O_2} = 27570$ cal.

Der Übergang von $\bar{C}l\bar{O}$-Ion in $\bar{Cl}$-Ion und Sauerstoff ist also unter den genannten Bedingungen bei 25° mit einer Abnahme an freier Energie von 27570 cal. verbunden, welche Größe gleichzeitig das Maß gibt, um wie viel oxydationskräftiger Hypochlorit ist als gewöhnlicher Sauerstoff, denn dies ist die Energie-Differenz, welche bei Oxydation mit Hypochlorit m e h r zur Verfügung steht als bei der mit Atmosphärensauerstoff. Mit entgegengesetztem Vorzeichen genommen, drückt dieselbe Zahl selbstverständlich die freie Bildungsenergie des $\bar{C}l\bar{O}$-Ions aus, deren Bedeutung dahin ausgesprochen werden kann, daß es zur Erzeugung eines g-Moles Hypochlorits von der Konzentration 1 aus Chlorid gleicher Konzentration und aus Atmosphärensauerstoff bei 25° m i n d e s t e n s einer Arbeit von 27570 cal. bedarf, gleiche Dissoziation beider Salze vorausgesetzt.[1])

Die Wärmetönung der Reaktion

$$\bar{C}l\bar{O} = \bar{Cl} + {}^1/_2\,O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2\text{ c})$$

berechnet sich aus der thermochemischen Gleichung

[1]) Letztere, übrigens unwesentliche Bedingung ist, wenn Hypochlorit und Chlorid in gemeinschaftlicher Lösung vorliegen, erfüllt; vergl. pag. 49. Auch die Beschränkung auf die Konzentration $[\bar{C}l\bar{O}] = 1$ kann selbstverständlich wegfallen.

$$H\,ClO_{aq} = \overset{+}{H}_{aq} + \bar{Cl}_{aq} + O + 9380 \text{ cal},$$ [1])

wenn man letztgenannte Wärmeabgabe um die Dissoziationswärme von unterchloriger Säure (= 13700 cal — Neutralisationswärme 9980 cal) erhöht. Mithin

$$\bar{Cl}O_{aq} = \bar{Cl}_{aq} + O + 13100 \text{ cal}.$$

Der ungemeine Unterschied zwischen freier Bildungsenergie und Wärmetönung — letztere ist kaum halb so groß als erstere — zeigt auf das eklatanteste, wie durchaus verfehlt es wäre, wollte man etwa in der bei der Zersetzung von Hypochlorit in Chlorid und Sauerstoff entwickelten Wärmemenge ein Maß für den Mehrinhalt an Oxydationsfähigkeit sehen, den Hypochloritsauerstoff vor Atmosphärensauerstoff besitzt; sie kann, wie man sieht, in diesem Falle nicht einmal als angenäherter Ersatz für diese Größe gelten.

Um die ohne Leistung äußerer Arbeit entwickelte Wärmemenge (Änderung der Gesamtenergie) zu bestimmen, ist noch zu der genannten Wärmetönung die bei der Entbindung von 0·5 Molen Sauerstoff gegen den Atmosphärendruck geleistete Arbeit im Betrage von $-\frac{RT}{2}$ = (rund) 300 cal. hinzuzuzählen.

Aus der Bildungsenergie ($\overset{25^0}{A}_{\bar{Cl},\,1/2O_2} = -27570$ cal.) und aus der korrigierten Bildungswärme ($\overset{25^0}{Q}_{\bar{Cl},\,1/2O_2} = -13400$ cal.) berechnet sich nach der Gibbs-Helmholtzschen Formel

$$A - Q = T\frac{dA}{dT}$$

$$\left(\frac{dA_{\bar{Cl},\,1/2O_2}}{dT}\right)_{25^0} = \frac{-27570 + 13400}{273 + 25} = -47{\cdot}6 \text{ cal.};$$

es nimmt also pro Grad Temperaturerhöhung die Bildungsenergie um 47·6 cal. ab und umgekehrt die Oxydationsfähigkeit um denselben Betrag zu.

Für den Nullpunkt der absoluten Temperatur ($T = 0$) wird nach obiger Formel

$$A = Q.$$

Die Wärmetönung wird im allgemeinen eine Funktion der Temperatur sein; ihr Differentialquotient nach derselben, der bekanntlich

[1]) Thomsen, thermochem. Untersuchungen II, 137.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

dem ersten Hauptsatze zufolge gleich ist der Differenz der Wärmekapazitäten vor und nach der Veränderung, läßt sich zwar in unserem Falle nicht berechnen, ist aber jedenfalls geringfügig. Denn er ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht so groß als die halbe Molekularwärme von Sauerstoff (4·96 cal.), — da sonst die Molekularwärme des $\bar{C}l\bar{O}$-Ions kleiner sein müßte als die des $\bar{C}l$-Ions, — würde aber selbst dann nur 2·48 cal. pro Grad, d. i. für ein Temperaturintervall von 298° 740 cal., also nur 5 bis 6% der ganzen Wärmetönung betragen. Angenähert können wir also

$$Q \overset{-273°}{\underset{\bar{C}l,\ ½O_2}{}} = Q \overset{25°}{\underset{\bar{C}l,\ ½O_2}{}} = 13400 \text{ cal.}$$

setzen und haben dadurch für zwei Temperaturpunkte die freie Bildungsenergie von $\bar{C}l\bar{O}$ bestimmt, nämlich

für $T = 273 + 25°$ $\quad A = -27570$ cal.

und für $T = 0°$ $\quad A = -13400$ cal.,

sohin, durch Interpollation,

$$A \overset{T}{\underset{\bar{C}l,\ ½O_2}{}} = -13400 - 47·6\ T,$$

woran sich für beliebige $\bar{C}l\bar{O}$- und $\bar{C}l$-Konzentrationen noch das additive Glied

$$+ RT\ ln \frac{[\bar{C}l]}{[\bar{C}l\bar{O}]} = 4·58\ T \log \frac{[\bar{C}l]}{[\bar{C}l\bar{O}]}$$

anschließt, so daß die Bildungsgleichung für die Bildung von Hypochlorition der Konzentration $[\bar{C}l\bar{O}]$ aus Chlorion von der Konzentration $[\bar{C}l]$ und Sauerstoff von Atmosphärendruck bei der absoluten Temperatur T vollständig lautet:

$$\bar{C}l + ½O_2 = \bar{C}l\bar{O} - \left(13400 + 47·6\ T - 4·58\ T \log \frac{[\bar{C}l]}{[\bar{C}l\bar{O}]}\right) \text{cal.},$$

wohl, wenn ich nicht irre, bisher der erste Fall der Bestimmbarkeit der freien Bildungsenergie eines der Anionen der Sauerstoffsäuren aus seinen Komponenten.

Die mit dem vorhergehenden in nahem Zusammenhange stehende Frage nach der Verschiebung des Gleichgewichtes 11) mit der Temperatur oder, mit anderen Worten, nach der Veränderung des latenten Druckes p beim Erhitzen einer Hypochlorit-Chloridlösung,

beantwortet sich nach dem allgemeinen Prinzipe,[1]) daß sich ein Gleichgewicht bei einem auf ihn ausgeübten Zwange nach jener Richtung verschiebt, nach welcher dieser Zwang rückgängig zu machen wäre, qualitativ dahin, daß sich bei Temperaturerhöhung obiges Gleichgewicht zu Gunsten des Hypochlorits verschieben muß. Da nämlich die Reaktion 2 c) von links nach rechts mit Wärmeentwicklung verbunden ist, so muß sie bei Wärmezufuhr im Sinne von Wärmeabsorption, von rechts nach links, verlaufen, und so ergibt sich, daß Hypochloritlösungen in der Hitze stabiler sind als in der Kälte. Zu einer quantitativen Formulierung der Beziehung zwischen den Drucken p verschieden temperierter Bleichlaugen gleicher Konzentration führt die schon oben benützte Vant-Hoffsche Gleichung

$$\frac{d\,ln\,K}{d\,T} = -\frac{q}{RT^2},$$

worin $K = \frac{p}{RT}$ zu setzen ist, da der Hypochlorit- und Chloridgehalt bei Erwärmung der Lösung unverändert bleibt, also aus der Rechnung wegfällt. Integrieren wir zwischen zwei nahen Grenzen, zwischen denen $q = 13400$ cal. konstant angenommen werden kann, und führen wir Briggsche Logarithmen ein, so erhalten wir

$$\log\frac{p_2}{p_1} = \log\frac{T_2}{T_1} - \frac{q}{2\cdot 30\,.\,R}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2}.$$

Für $T_1 = 273 + 20^0$ und $T_2 = 273 + 30^0$

ergibt sich: $\log\frac{p_{30}}{p_{20}} = -0{\cdot}315$, $\frac{p_{30}}{p_{20}} = 0{\cdot}484$.

Mithin sinkt bei Erwärmung einer Hypochloritlösung um 10^0 der (latente) Sauerstoffdruck um rund die Hälfte und um denselben Betrag nimmt die Gleichgewichtskonstante K_3 ab.

Die Eigenschaft, mit steigender Temperatur an Stabilität zu gewinnen, teilt Hypochlorit mit allen endothermischen Verbindungen, wie aus dem oben angeführten allgemeinen Grundsatz sofort erhellt. Hypochlorit ist also ein Beispiel für jene große Klasse von Körpern, die erst eines äußeren Anstoßes, im allgemeinen einer Temperaturerhöhung durch zugeführte Wärme, aber auch anderer Einwirkung, wie Schlag, Stoß und dgl. bedürfen, um sich unter lebhafter

[1]) Vergl. z. B. Nernst, Theor. Chemie III. Aufl. pag. 613.

Wärmeentwicklung, häufig auch unter Feuererscheinung (Explosionskörper!) spontan zu zersetzen, in der Kälte aber scheinbar stabil sind, während in Wirklichkeit gerade das Umgekehrte zutrifft, indem die Labilität mit abnehmender, die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings in geometrischer Progression mit zunehmender Temperatur anwächst.

Beziehen sich die bisher abgeleiteten Formeln für die freie Bildungsenergie des Hypochlorits auf den praktisch kaum vorkommenden (unrealisierbaren) Fall seiner Erzeugung bei konstanter, während und trotz des Reaktionsverlaufes unveränderlicher Konzentration (also bei sehr großem Lösungsvolum), so besteht andererseits keine Schwierigkeit, mit ihrer Hilfe auch die technisch viel wichtigere Frage zu beantworten, welche die in minimo zu leistende Arbeit ist, um aus einer $a\,\%$-igen *NaCl*-Lösung eine Lauge mit $x\,\%$ akt. Chlor herzustellen, eine Frage, die für die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen ersichtlicherweise von Bedeutung ist, da sie allein den tatsächlichen Nutzeffekt anzugeben gestattet, mit dem das betreffende Verfahren arbeitet. Wohl bedient man sich hiebei selbstverständlich nicht unmittelbar des Atmosphärensauerstoffes, auf den als Ausgangsprodukt sich unsere Formeln beziehen, sondern stellt diesen gleichsam erst (neben H_2) durch Elektrolyse wässeriger (*NaCl*-)Lösungen dar, doch ist die hiedurch notwendige Korrektur, die die Arbeitsgröße demgemäß erfahren muß, unschwer anzubringen.

Gehen wir zunächst von Sauerstoff aus, so ist zur Erzeugung eines Moles Hypochlorit von der Konzentration $\frac{10 \,.\, x}{2 \,.\, 35{\cdot}4} = x'$, bei einer *NaCl*-Konzentration $\frac{10 \,.\, a}{58{\cdot}4} - x' = a' - x'$, bei der Temperatur $T = 273 + 25^0$, nach früherem die Arbeit erforderlich:

$$A = \frac{RT}{2} \ln 2{\cdot}5 \,.\, 10^{10} \frac{x'^2}{(a' - x')^2} = 46{\cdot}5\, RT + RT \ln \frac{x'}{a' - x'}\,;$$

[1]) Da *NaCl* und *NaClO* als binäre Salze gleiche Dissoziationskonstanten besitzen, so ist in gemeinschaftlicher Lösung das Verhältnis ihrer Anionen gleich dem ihrer Gesamtsalze, wie die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes sofort ergibt. Es kann daher unter dem Logarithmus an Stelle der Ionenkonzentration der Gesamtsalzgehalt treten.

zur reversibeln Darstellung eines Liters x %-iger Bleichlauge aus einer a %-igen Kochsalzlösung daher die Gesamtarbeit (x' variiert von Null bis x'):

$$A = 46 \cdot 5\, RT \int_0^{x'} dx' + RT \int_0^{x'} ln \frac{x'}{a' - x'}\, dx'$$

$$= 46 \cdot 5\, RT x' + RT \left\{ x' \, ln\, x' + (a' - x') \, ln\, (a' - x') - a' \right\}_0^{x'}$$

$$= RT \left[46 \cdot 5\, x' + x' \, ln\, x' + (a' - x') \, ln\, (a' - x') - a' \, ln\, a' \right]$$

$$= RT \left[46 \cdot 5\, x' + 2 \cdot 30\, x' \log \frac{x'}{a' - x'} + 2 \cdot 30\, a' \log \frac{a' - x'}{a'} \right].$$

Da bei der Herstellung technischer Bleichlaugen die Änderung der $\overline{Cl}$-Konzentration gering, also der Hypochloritgehalt klein ist im Vergleich zum Kochsalzgehalt, so wird in den meisten Fällen $[\overline{Cl}]$ als konstant $= a'$ angenommen werden können, so daß die Arbeitsgröße dann gleich ist dem einfacheren Integral:

$$A = 46 \cdot 5\, RT \int_0^{x'} dx' + RT \int_0^{x'} ln \frac{x'}{a'}\, dx'$$

$$= RT x' \left(45 \cdot 5 + 2 \cdot 30 \log \frac{x'}{a'} \right).$$

Soll A angegeben werden in

kleinen Calorien, so ist . .	$R = 1 \cdot 991$
großen Calorien	„ $= 1 \cdot 991 . 10^{-3}$
Joule (Volt-Coulomb) . . .	„ $= 8 \cdot 322$
Kilogramm-Meter	„ $= 0 \cdot 848$.

Führen wir diese Berechnung an einem Zahlenbeispiel durch und fragen wir nach dem zumindest notwendigen Arbeitsverbrauch bei der (reversiblen) Darstellung einer Bleichlauge mit 3 % aktivem Chlor aus einer 20 %-igen Kochsalzlösung — Angaben, die den tatsächlichen technischen Verhältnissen ungefähr entsprechen — so erhalten wir, unabhängig von dem speziellen Wege der Durchführung, nur vorausgesetzt, daß Kochsalzlösung und Sauerstoff Ausgangsprodukte sind,

$$\text{für } x = 3\,\%, \quad a = 20\,\%$$
$$x' = 0 \cdot 424, \quad a' = 3 \cdot 43$$

bei beiden Integralen übereinstimmend:

$$A = 10900 \text{ cal.}$$

Da in der Technik der Sauerstoff durch die Elektrolyse der Kochsalzlösung selbst erst gewonnen wird — dies wenigstens ist rein theoretisch der Effekt der Elektrolyse, wobei man als kathodisches Abfallprodukt noch Wasserstoff erhält — so ist noch die Arbeit A' für dessen Erzeugung hinzuzählen. Diese beträgt, in reversibler Weise durchgeführt, pro Liter Lauge für x' Mole Hypochlorit:

$$A' = 2.96540.x' \text{ Coulomb mal } 1{\cdot}1 \text{ Volt}$$
$$= 212388\, x' \text{ Volt-Coul. (Joule)}$$
$$= 50810\, x' \text{ cal.}$$

Somit ergibt sich für die elektrolytische Darstellung einer x%-igen Bleichlauge aus a%-iger Kochsalzlösung in Summa (für 25°):

$$\mathfrak{A} = A + A' = 593 \left[46{\cdot}5\, x' + 2{\cdot}30\, x' \log \frac{x'}{a' - x'} + 2{\cdot}30\, a' \log \frac{a' - x'}{a'}\right] + 50810\, x' \text{ cal.}$$

Berechnen wir das Additionsglied für obigen speziellen Fall, so wird dasselbe

$$A' = 50810.0{\cdot}424 = 21500 \text{ cal,}$$

in Summa also

$$\mathfrak{A} = A + A' = 10900 + 21500 = 32400 \text{ cal.}$$

Wir sehen, daß die Darstellung von Bleichlaugen durch Elektrolyse von *Na Cl*-Lösungen ein höchst unökonomischer Prozeß ist, indem die Erzeugung von Sauerstoff, der doch als Rohmaterial in ungeheuren Quantitäten in der Atmosphäre kostenlos enthalten ist, im allerbesten Fall, selbst bei idealem, praktisch völlig unrealisierbarem Betriebe, ungefähr doppelt so viel Arbeit verschlingt, als die Darstellung von Hypochlorit an sich. Trotzdem ist natürlich an eine wesentliche Änderung der Herstellungsart, etwa durch direkte Benützung von Atmosphärensauerstoff, aus schon oben angeführten Gründen nicht zu denken.

Das im speziellen Falle der Hydrolyse des Chlors direkt ermittelte Gleichgewicht zwischen Chlorgas, Chlorion und unterchloriger Säure und indirekt zwischen Chlorgas, $\bar{Cl}$-Ion und $C\bar{l}O$-Ion setzt uns schließlich in den Stand,[1]) das elektromotorische Verhalten des Hypochlorits zu berechnen. Denn offenbar ist die elektromotorische Kraft einer unangreifbaren (Platin-)Elek-

trode, an welcher der Strom ein $\bar{Cl}$-Ion der Konzentration $[\bar{Cl}]$ in ein $\bar{ClO}$-Ion der Konzentration $[\bar{ClO}]$ überführt, gemäß der Gleichung

$$\bar{Cl} + H_2O + 2\oplus \rightleftarrows \bar{ClO} + 2\overset{+}{H}$$

gleich der Arbeit, welche nötig ist, um ein $\bar{O}\bar{H}$-Ion abzuladen zu Sauerstoffgas von, dem Hypochlorit entsprechendem Drucke. Eine weitere Arbeitsleistung findet hiebei nicht statt, da die Vereinigung des entladenen hochgedruckten Sauerstoffs mit $\bar{Cl}$ zu $\bar{ClO}$ im Gleichgewicht, also ohne Arbeitsverbrauch, resp. -gewinn stattfindet. Wir haben daher nach der die Beziehung zwischen Druck und Potential regelnden Gleichung auf pag. 40 bei einer $\overset{+}{H}$-Ionen-Konzentration $[\overset{+}{H}]$:

$$E_{\bar{Cl}\rightarrow\bar{ClO}} = 1{\cdot}1 + RT\,ln\,[\overset{+}{H}] + \frac{RT}{4}\,ln\,[O_2],$$

und da nach 11) $\quad [O_2] = 2{\cdot}5.10^{40}\,\frac{[\bar{ClO}]^2}{[\bar{Cl}]^2}$ $\quad$ und

$2{\cdot}3026.RT$ für $T = 273 + 25^0$ gleich $0{\cdot}059$ zu setzen ist, so folgt:

$$E_{\bar{Cl}\rightarrow\bar{ClO}} = 1{\cdot}70^{2)} + 0{\cdot}0295\,\log\frac{[\overset{+}{H}]^2\,[\bar{ClO}]}{[\bar{Cl}]}\ \text{Volt},$$

wo $1{\cdot}70$ V die elektromotorische Kraft bedeutet, wenn sämtliche unter dem Logarithmus stehende Konzentrationen gleich 1 werden. Für die Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode[3])

---

[1]) Vergl. R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 601.

[2]) Abgerundet auf 2 Stellen. 1·70 Volt ist die für die elektrolytische Zersetzung Hypochlorit haltiger Kochsalzlösung unter Hypochloritbildung erforderliche Minimalspannung, normale (oder auch nur gleiche) Konzentration der $\bar{Cl}$- und $\bar{Cl}\,O$-Ionen vorausgesetzt, ist also die theoretische Zersetzungsspannung von Bleichlauge. Nicht uninteressant ist, daß diese Zersetzungsspannung so gut wie unabhängig von der Temperatur ist, wie eine Rechnung, ähnlich der auf pag. 46 durchgeführten, beweist.

[3]) Vergl. Luther (l. c.), der die Anwendbarkeit seiner Formeln für den Fall der Chlorhydrolyse mit Erfolg dartat.

erhält man, indem man $[\bar{Cl}O] = \frac{10^{-7}[HClO]}{[\overset{+}{H}]}$ setzt,

$$E_{\bar{Cl} \rightarrow HClO} = 1{\cdot}49 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[\overset{+}{H}]\,[HClO]}{[\bar{Cl}]}.$$

Da nach früherem die der elektrochemischen Reaktion

$$2\,\bar{Cl} + 2 \oplus \rightleftarrows Cl_2$$

entsprechende elektromotorische Kraft gleich

$$E_{\bar{Cl} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2} = 1{\cdot}39 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[Cl_2]}{[\bar{Cl}]^2},$$

ist und nach dem zweiten Hauptsatze die Arbeit der direkten Überführung von Cl_2 in 2 $\bar{Cl}O$ nach dem Schema

$$Cl_2 + 2\,H_2O + 2 \oplus \rightleftarrows 2\,\bar{Cl}O + 4\,\overset{+}{H},$$

gleich 2 F.[1]) $E_{\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow \bar{Cl}O}$, identisch sein muß mit der Arbeit der Abladung über die Zwischenstufe $\bar{Cl}$, so gilt die Beziehung:

$$2\,F.E_{\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow \bar{Cl}O} = -2\,F.E_{\bar{Cl} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2} + 4\,F.E_{\bar{Cl} \rightarrow \bar{Cl}O},$$

oder

$$E_{\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow \bar{Cl}O} = 2\,E_{\bar{Cl} \rightarrow \bar{Cl}O} - E_{\bar{Cl} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2} = 2{\cdot}01 + 0{\cdot}0295 \log$$

$$\log \frac{[\bar{Cl}O]^2\,[\overset{+}{H}]^4}{[Cl_2]}.$$

Hieraus ergibt sich weiter, ähnlich wie oben,

$$E_{\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HClO} = 1{\cdot}60 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[HClO]^2\,[\overset{+}{H}]^2}{[Cl_2]}.$$

Obige Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. ($t = 25^0$).

---

[1]) F = Ladung eines g-Äquivalentes = 96,540 Coul.

Elektromotorische Kraft Gemessen gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode	Volt
Chlorion | $HClO$	$1{\cdot}49 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[\overset{+}{H}]\,[HClO]}{[\overset{-}{Cl}]}$
Chlor | $HClO$	$1{\cdot}60 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[HClO]^2\,[\overset{+}{H}]^2}{[Cl_2]}$
Chlorion | Chlor	$1{\cdot}39 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[Cl_2]}{[\overset{-}{Cl}]^2}$
Chlorion | $\overset{-}{Cl}O$	$1{\cdot}70 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[\overset{+}{H}]^2\,[\overset{-}{Cl}O]}{[\overset{-}{Cl}]}$
Chlor | $\overset{-}{Cl}O$	$2{\cdot}01 + 0{\cdot}0295 \log \frac{[\overset{-}{Cl}O]^2\,[\overset{+}{H}]^4}{[Cl_2]}$

Zu beachten ist, daß den beiden letzten Werten der Tabelle der geschätzte Wert der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure zugrunde liegt.

Ihre auffallend geringe Dissoziation mag zu einigen Bemerkungen Anlaß geben. Nach Abegg und Bodländer[1]) wird in Verfolg ihrer schon an anderer Stelle[2]) dargelegten Anschauung über die Konstitution komplexer Verbindungen das Volumen, also die Oberfläche des Einzelions (in unserem Falle des $\overset{-}{Cl}$-Ions) durch den Neutralteil (O) vergrößert, so daß die gleiche Ionenladung von 96540 Coulombs pro Äquivalent auf dem komplexen Ion ein niedrigeres Potential, also größere Haftintensität besitzt, als auf den Einzelion. Demgemäß wird durch Komplexbildung die Ionisierungstendenz verstärkt, und aus demselben Grunde muß diese Tendenz mit zunehmendem Gehalt an Neutralteil, bezogen auf das

[1]) l. c.
[2]) pag. 7.

gleiche Einzelion, zunehmen. Die Reihenfolge $\bar{Cl}$, $C\bar{l}O$, $C\bar{l}O_3$, $C\bar{l}O_4$ soll daher auch zusammenfallen mit der Reihenfolge der Stärke dieser Ionen, von denen die letztgenannten infolge der Addition des Neutralteiles Sauerstoff dem Chlorion an Stärke überlegen sein müssen. Dies trifft nun auch in der Tat zu, wenn auch der die Reihenfolge kennzeichnende Stärkeunterschied bei der allen gemeinsamen hohen Ionisierungstendenz nicht so hervorstechend ist. Auffallend ist nur der große Dissoziationsunterschied zwischen der unterchlorigen Säure mit einer Dissoziationskonstante von der Größenordnung 10^{-7} und der Salzsäure, Chlorsäure und Überchlorsäure mit einer Dissoziationskonstante der Größenordnung $10^{0 \cdot 6}$. Hängt sicherlich diese Verschiedenheit zwischen den genannten Sauerstoffsäuren einerseits mit der bei weitem größeren Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure im Vergleich zu den beiden anderen Säuren zusammen, so wäre man andererseits geneigt, den Unterschied, besonders der Salzsäure gegenüber, auf thermodynamische Gründe zurückzuführen, ähnlich jenen, die eine plausible Erklärung der geringen Stärke der Fluorwasserstoffsäure gegenüber der der Salzsäure ermöglicht haben: Daß nämlich die Ionenlöslichkeit der ersteren wesentlich geringer ist als die der letzteren, trotzdem das Fluorion eine dem Chlorion weit überlegene Haftintensität besitzt, erklären thermodynamische Überlegungen, die hier übergangen werden können, daraus, daß die Differenz der freien Bildungsenergien von *HF* und *HCl* größer ist als der Unterschied der bezüglichen Haftintensitäten. Versucht man jedoch, dasselbe Kriterium auf unseren Fall anzuwenden, so stößt man, so weit ich sehe, auf erhebliche Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin liegen, daß für ein komplexes Ion die Zersetzungsspannung im thermodynamischen Sinne zusammenfällt mit der Spannung, bei der das mit ihm im Gleichgewichte befindlichen Einzelion, hier also das Chlorion, herauselektrolysiert wird.[1]) Diese aber gibt uns keinen

[1]) Bei dieser Spannung wird nämlich das komplexe Ion reversibel zersetzt in die Bestandteile: entionisiertes Einzelion (hier also in Chlor von Atmosphärendruck) und Neutralteil derjenigen Konzentration, mit welcher es in der Lösung im Gleichgewicht steht (in unserem Falle in Sauerstoff von entsprechend hohem Drucke). — Die den komplexen Ionen allenfalls zukommenden „Knickpunkte" der Zersetzungskurven sind offenbar irreversibler Natur.

Anhaltspunkt für die Größe der Tendenz des hypothetischen $(ClO)_n$ eine negative Ladung aufzunehmen.

Kehren wir von diesen rein theoretischen Betrachtungen wieder zurück zu unserer Hauptgleichung, die uns zu diesen geführt hat, so erkennen wir unmittelbar, daß sie uns auch ein sehr vollständiges Bild von der Theorie der chemischen Hypochloritdarstellung zu geben vermag, das wir in erster Reihe den Arbeiten Foersters und seiner Schüler verdanken. Zunächst führt uns die Hydrolyse des Chlors

$$Cl_2 + H_2O \gtrless \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + HClO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

unmittelbar zu den Bedingungen, um unterchlorige Säure darzustellen:[1]) Es muß bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser die $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{Cl}$-Konzentration tunlichst herabgedrückt werden, um einen Fortschritt der Reaktion von links nach rechts zu ermöglichen. $\overset{+}{H}$-Ionen werden zurückgedrängt durch Zufügung von $\overset{-}{OH}$-Ionen, also durch Zusatz eines Hydroxyds, resp. Oxyds. Letzteres muß nun weiter so beschaffen sein, daß es auch die $\overset{-}{Cl}$-Ionen-Konzentration nicht anwachsen läßt, sein Kation sie vielmehr weitgehend zu addieren vermag. Um schließlich die durch die Vernichtung der $\overset{+}{H}$-Ionen beförderte, nach der Dissoziationsgleichung

$$HClO \gtrless \overset{-}{ClO} + \overset{+}{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

verlaufende Hypochloritbildung hintanzuhalten, die wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von unterchloriger Säure zu Chlorat führen würde, muß die Wahl des Oxyds so getroffen sein, daß sein unterchlorigsaures Salz, unter Ausfällung schwerlöslichen basischen Oxyds, stark hydrolytisch gespalten ist, das zugesetzte Oxyd muß also schwer löslich sein, dabei aber zur fortgesetzten Absättigung der entstehenden $\overset{+}{H}$-Ionen $\overset{-}{OH}$-Ionen schnell nachliefern. Alle diese Bedingungen werden in vorzüglicher Weise von in Wasser suspendiertem Quecksilberoxyd erfüllt, dessen Chlorid bekanntlich zu den am wenigsten dissoziierten Verbindungen gehört, das also die Chlorionenkonzentration auf ein Minimum hinabdrückt. Dies aber ist nichts anderes als das bekannte Balardsche Verfahren zur Her-

[1]) Foerster und Jorre. Journ. f. prakt. Chem. 59 (1899), 97.

stellung von unterchloriger Säure, das sich also auch vom theoretischen Standpunkt als äußerst zweckmäßig erweist.

Läßt man von den angegebenen Bedingungen die letzteren fallen, begnügt sich also mit einer Wegfangung der $\overset{+}{H}$-Ionen, so gelangt man zur Darstellung von Hypochlorit selbst, bei der mithin nach den beiden obigen Reaktionsgleichungen 8) u. 3) die $HClO$-Bildung der primäre, die $\overline{ClO}$-Bildung der sekundäre Vorgang ist. Da beide Vorgänge von der $\overset{+}{H}$-Konzentration beeinflußt sind, so wird es von dieser abhängen, inwieweit beide Teilreaktionen nebeneinander verlaufen; ihr gegenseitiges Ausmaß ist an die nun schon bekannten Bedingungen 9) u. 12) geknüpft:

$$\frac{[\overline{Cl}]\cdot[\overset{+}{H}].[HClO]}{Cl_2} = 448.10^{-6} \quad . \quad . \quad (t = 25^0) \quad . \quad 9)$$

$$\frac{[\overset{+}{H}].[\overline{ClO}]}{[HClO]} = 10^{-7} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12)$$

Drücken wir die $\overset{+}{H}$-Konzentration durch geeignete Mittel auf einen wohl kleinen, aber immerhin nicht kleinstmöglichen Betrag hinunter, so wird, den Gleichgewichtsgleichungen entsprechend, neben Hypochlorit unterchlorige Säure vorhanden und analytisch nachweisbar sein müssen. Dies können wir selbsttätig[1]) durch Zusatz eines Salzes erreichen, dessen Anion sich mit $\overset{+}{H}$-Ion zu einer schwach dissoziierten Säure vereinigt. Beim Einleiten von Chlor wird mit wachsender Säuremenge die $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration langsam steigen und mithin, der Formel 12) zufolge, das Verhältnis zwischen $HClO$ und $\overline{ClO}$ langsam zunehmen. Demgemäß wird sich im ersten Stadium mehr Hypochloritsalz bilden als bei fortgesetztem Chloreinleiten, und im ganzen wird eine Lösung resultieren, die neben Hypochlorit unterchlorige Säure enthält, und infolge deren beschleunigenden Einflusses auf die Chloratumwandlung recht unbeständig ist. Ein geeignetes, wenn auch sicherlich nicht das einzig geeignete Salz für Ausbildung der hier geschilderten Verhältnisse liegt in den Karbonaten vor. Dies aber ist das

[1]) Foerster und Jorre, l. c.

bekannte und vielfach geübte Verfahren zur Darstellung von Eau de Javelle, das in der Tat neben Alkalihypochlorit freie unterchlorige Säure enthält. Zunächst vereinigen sich beim Einleiten von Chlor in Karbonatlösung die auftretenden $\overset{+}{H}$-Ionen mit den CO_3-Ionen zu $H\bar{C}O_3$, einem sehr schwachen Säureion mit der Dissoziationskonstante $1.295.10^{-11}$;[1]) da $HClO$ die Dissoziationskonstante von etwa 10^{-7} besitzt, ist hiemit die Bedingung für Hypochloritbildung gegeben. Wächst bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor die Konzentration von $H\bar{C}O_3$ an, so wird auch die weitere Assoziation $H\bar{C}O_3 + \overset{+}{H} \rightleftarrows H_2CO_3$ mit der Konstante-

$\frac{[\overset{+}{H}]\,[\bar{H}CO]}{H_2CO_3} = 3{\cdot}04.10^{-7}$[2]) und gleichzeitig auch die $HClO$-Konzentration immer erheblichere Beträge annehmen, bis es schließlich nach der Gleichung

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2 \qquad \text{(Konstante } 4.354.10^{-2})$$

zu einer CO_2-Entwicklung kommen wird. Dieses „Aufbrausen" ist für die technische Eau de Javelle-Darstellung das Zeichen für das Abstellen des Chlorstromes. Fassen wir die beiden Hauptstadien in Formeln, so hätten wir folgeweise:

$$2\,Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = Na\,O\,Cl + 2\,Na\,H\,CO_3 + Na\,Cl$$
$$Na\,H\,CO_3 + Cl_2 = Na\,Cl + H\,ClO + CO_2.$$

Will man die Bildung der unterchlorigen Säure vermeiden, also haltbare, wenn auch weniger wirksame Hypochloritlösungen auf chemischem Wege darstellen, so ist die $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration dauernd noch weiter zu verringern oder die mit letzterer verkehrt proportionale $\bar{O}H$-Ionenkonzentration zu vermehren: Man leitet, wie bereits erwähnt, Chlor in Alkalilauge.[3]) Die bezüglichen Gleichungen[4]) sind, für $\overset{+}{H}$ in 8) und 3) $H_2O - \bar{O}H$ gesetzt:

$$Cl_2 + \bar{O}H \rightleftarrows \bar{C}l + H\,ClO$$

[1]) Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900), 23.

[2]) Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900), 137.

[3]) Die technisch wichtige Erzeugung von Bleichlauge durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorkalk und Alkalikarbonat, resp. — Bikarbonat, bietet, was die Hypochloritbildung betrifft, theoretischerseits kein Interesse.

[4]) Foerster und Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 921.

$$H\,ClO + \bar{O}H \gtrless \bar{C}lO + H_2O,$$

mit den Gleichgewichtsbedingungen, in 9) und 12) für $[\overset{+}{H}] = \frac{1 \cdot 2 \cdot 10^{-14}}{[\bar{O}H]}$ substituiert.:

$$\frac{[\bar{C}l]\,[H\,ClO]}{[Cl_2].[\bar{O}H]} = 373.10^8 \quad . \; . \; . \quad 9')$$

$$\frac{[\bar{C}lO]}{[H\,ClO]\,[\bar{O}H]} = 0{\cdot}83.10^7 \quad . \; . \quad 12')$$

Die letzte Zahl ist naturgemäß nichts anderes als die reziproke Hydrolysekonstante. Zusammengefaßt geben beide Gleichungen:

$$Cl_2 + 2\,\bar{O}H \gtrless \bar{C}l + \bar{C}lO + H_2O \quad . \; . \; . \quad 7)$$

mit der Konstante

$$\frac{[\bar{C}l].[\bar{C}lO]}{[Cl_2].[\bar{O}H]^2} = K_{11}^{25^0} = 3{\cdot}1.10^{17}, \quad . \; . \; . \quad 10')$$

wobei jedoch festzuhalten ist, daß letztere Reaktion als Summe zweier Teilreaktionen theoretisch wenigstens nicht in den durch die Symbole ausgedrückten, exakt stöchiometrischen Mengen verläuft. Da jedoch aus der ungeheueren Größe der Konstante K_{11} unmittelbar ersichtlich ist, daß bei der Einwirkung äquivalenter Mengen Chlor und Alkali die Reaktion 7) so gut wie vollständig vor sich geht, mit andern Worten Chlor von Alkalilauge praktisch quantitativ absorbiert wird, so kann man setzen

$$[\bar{C}l] = [\bar{C}lO];$$

da ferner, wovon wir schon früher Gebrauch machten, sehr angenähert angenommen werden kann

$$[H\,ClO] = [\bar{O}H] = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 10^{-7} . [\bar{C}lO]} = 3{\cdot}5.10^{-4}\sqrt{[\bar{C}lO]},$$

so ergibt sich die Konzentration der übrigen Molekulgattungen in solchen „neutralen", aus äquivalenten Mengen Chlor und Alkali hergestellten Hypochloritlaugen zu:

$$[Cl_2] = 2{\cdot}7.10^{-11} . \; [\bar{C}lO]$$

$$[\overset{+}{H}] = \frac{3 \cdot 4 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{[\bar{Cl}\bar{O}]}}.$$

Überschreitet man den Neutralisationspunkt, so gelangt man zu ganz ähnlichen Verhältnissen, wie sie pag. 57 hinsichtlich des Einleitens von Chlorgas in Karbonatlösungen geschildert wurden; denn Hypochlorit ist ja selbst das Salz einer schwachen Säure, nur nimmt die Konzentration der unterchlorigen Säure hier rascher zu als dort, indem im vorliegenden Fall auf 1 Mol überschüssiges Chlor 2 Mole $HClO$ kommen. Die Gleichungen lauten:

$$Cl_2 + H_2O = \overset{+}{H} + \bar{Cl} + H\,ClO$$
$$\overset{+}{H} + \bar{Cl}\bar{O} = H\,ClO$$

oder zusammengezogen und ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation:

$$Cl_2 + Na\,ClO + H_2O = Na\,Cl + 2\,H\,ClO.$$

Um also nach diesem Verfahren haltbare Hypochloritlösungen bei gutem Nutzeffekt an aktivem Chlor herzustellen, muß Chlor in der Kälte in dauernd überschüssige und — aus früher erörterten Gründen — womöglich verdünnte Alkalilauge eingeleitet werden.

Die obige Konstante K_{11} gilt für $[Cl_2]$ ausgedrückt in g-Molen pro Liter. Soll $[Cl_2]$ in Atmosphären p ausgedrückt werden, so hat man nach den Untersuchungen von Jakowkin[1]) und anderer zu setzen:

$$[Cl_2] = 0{\cdot}062\,p \qquad (t = 25^0),$$

und K'_{11} wird gleich:

$$\frac{[\bar{Cl}]\,[\bar{Cl}\bar{O}]}{p \cdot [\bar{O}\bar{H}]^2} = 0{\cdot}192 \cdot 10^{17}.$$

Die freie Energie der „Absorption" eines g-Moles Chlors von Atmosphärendruck in normaler Alkalilauge bei normalen Konzentrationen der Endprodukte ergibt sich nach der schon früher benutzten Formel

$$A = RT\,ln\,K_{11}$$

zu

$$A_{25^0} = 1{\cdot}991\,(273 + 25).\,2{\cdot}30\,\log 0{\cdot}192 \cdot 10^{17} = 22200\text{ cal},$$

[1]) l. c. pag. 655.

während von Thomsen[1]) die Wärmetönung derselben Reaktion zu 24647 cal. bestimmt wurde, wovon noch, um die Änderung der Gesamtenergie zu erhalten, die vom Atmosphärendruck geleistete Arbeit RT = (rund) 600 cal. abzuziehen ist, so daß Q = 24050 cal. wird.

Im Gegensatz zu der an früherer Stelle besprochenen großen Divergenz zwischen Bildungswärme und freier Bildungsenergie des $\overline{ClO}$-Ions ist bei der Absorption von Chlor in Alkalilauge der Unterschied zwischen beiden Größen nicht sehr bedeutend, so daß in diesem Fall die hiebei entwickelte Wärme als ungefähres Maß der Affinität zwischen Chlor und Alkali dienen kann. Es bietet also die Einwirkung zwischen diesen beiden Stoffen ein Beispiel für jene große Zahl chemischer Vorgänge, bei denen in der Tat der Wärmeeffekt ungefähr identisch ist mit der „Kraft", mit der die betreffenden Stoffe aufeinander reagieren, und die bekanntlich Berthelot zur Aufstellung seines „Prinzipes der maximalen Arbeit" verleitet haben, in welchem er die Identität dieser beiden Größen als Naturgesetz proklamierte. Daß dieses Prinzip nichts weniger als ausnahmslos zutrifft, hat uns der Zerfall des Hypochlorits bewiesen; und wenn so beträchtliche Differenzen zwischen gewinnbarer (maximaler) Arbeit und gewonnener Wärme auftreten können wie dort, dann ist es naheliegend, daß beide Werte nicht einmal dem Vorzeichen nach identisch zu sein brauchen. Solche Fälle kommen in der Tat vor, so daß die Wärmetönung nicht nur nicht immer die Größe, sondern nicht einmal stets die Richtung der Affinität bestimmt. In diesem scheinbar komplizierten und schwer zugänglichen Gebiete haben erst jene Erwägungen mit einem Schlage volles Licht verbreitet, die man unter dem Gesamtnamen Thermodynamik zusammenfaßt; ihre unerschöpfliche Fruchtbarkeit und vielseitige Anwendbarkeit speziell im Hinblick auf chemische Vorgänge an einem Einzelfalle zu demonstrieren, sollte auch mit vorliegender Monographie bezweckt werden.

---

[1]) Thermochem. Untersuchungen, II, 128.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

MAY 14 1937

MAY 15 1937

AUG 11 1939

12Jun'49

LD 21–100m-8,'34

YC 21748